

Derwent WPI
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0000586484

WPI Acc no: 1973-73224U/197348

2-acylaminobenzophenones - uv stabilizers eg for pvc

Patent Assignee: SANDOZ AG (SANO)

Inventor: AVAR L; HOFER K; PREISWERK M

Patent Family (7 patents, 7 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
NL 197306151	A	00000000				197348	B
BE 799223	A	00000000				197348	E
DE 2323022	A	00000000	DE 2323022	A	19730508	197349	E
FR 2183973	A	19740125				197407	E
JP 49048584	A	19740510				197428	E
CH 564047	A	19750715				197534	E
US 3936479	A	19760203	US 1973357375	A	19730504	197607	E

Priority Applications (no., kind, date): CH 19726864 A 19720509

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes
BE 799223	A	FR			
CH 564047	A	DE			

Alerting Abstract NL A

UV stabilizers for organic cpds., esp. plastics sheet, film, fibres, granules, etc. of cellulose derivs. polyolefins, PVC, polyesters, etc., have the formula (I): where R1, R2, R3 and R4 = H, halogen, CN, is not >12C alkyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl or aryl group in which the aryl nucleus may be substd. by OH and/or 1 or 2 1-4C alkyl groups, an alkoxy, cycloalkoxy, cycloalkylalkoxy or arylalkoxy group with is not >18 C, in which the aryl nucleus of the aryloxy group may be substd. by 1 or 2 1-4C alkyl groups, a group -COOR5 where R5 = alkyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl or aralkyl group with is not >18C of a phenyl group opt. substd. by 1 or 2 1-14C alkyl groups but contg. is not >20C, whereby the groups R1, R2, R3 and R4 if alkyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl, aralkyl or aryl groups may be bound to the phenyl nucleus via -SO2- or -SO-; n = 1, 2 or 3 and if n = 1, X is a satd. or unsatd. alkyl, cycloalkyl, cycloalkylalkyl or aralkyl group with is not >22C, whereby the aliphatic chains of the alkyl groups may be interrupted by -O-, -S-, -SO- or -SO2-, and the aryl nucleus of the aralkyl group may be substd. by OH and/or 1-2 alkyl groups with 1-4C, a phenyl group opt. substd. by halogen, CN, OH, 1 or 2 1-8C alkyl residues, 1 or 2 alkoxy groups with 1-12C, phenyl, phenoxy or a residue R6SO2, where R6 = alkyl, cycloalkyl, or cycloalkylalkyl group with is not >22C or phenyl, which may be substd. by 1 or 2 1-4C alkyl groups, and if n = 2, X = alkylene, cycloalkylene or aralkylene group which may be interrupted by S, phenyl, diphenylene or diphenyleneoxide group, if n = 3, X = trivalent phenyl group.

AQ5

Title Terms /Index Terms/Additional Words: ULTRAVIOLET; STABILISED; PVC

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
C07B-029/00; C07C-145/00; C07C-147/12; C08F-045/24; C08K-001/46; C08K-005/20			Secondary		"Version 7

US Classification, Issued: 554061000, 252510000, 252511000, 524171000, 524218000, 560012000, 560045000, 560046000, 560047000, 560048000, 564123000, 564142000, 564153000, 564155000, 564156000, 564158000, 564162000, 564170000, 564176000, 564177000, 564180000, 564182000, 564184000, 564189000, 564207000, 564221000

File Segment: CPI

DWPI Class: A60; E14

Manual Codes (CPI/A-N): A08-A03; E10-A10; E10-A15; E10-D03

Chemical Indexing

Polymer Fragment Codes (PF):

001 012 03& 041 046 050 061 062 063 075 157 163 185 191 213 214 217
219 220 222 223 24& 263 273 293 329 335 353 360 42- 435 541 546
688 689

Chemical Fragment Codes (M3):

01 M902 C216 C316 G040 G050 G100 G553 G563 G572 G573 G581 G582 G583 G599
H401 H402 H403 H404 H405 H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543 H581 H582
H583 H584 H589 H594 H598 H599 H600 H602 H608 H609 H721 J0 J012 J013
J014 J231 J232 J331 J332 J341 J342 J5 J581 J582 J583 J6 K442 K499 L140
L199 M111 M112 M113 M119 M121 M122 M123 M129 M131 M132 M135 M136 M139
M141 M142 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222
M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M260 M270 M280 M281 M282 M283
M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M333 M334
M340 M342 M343 M370 M380 M391 M392 M393 M414 M510 M520 M532 M533 M540
M541 M542 M543 M710 Q130 Q623
02 M903 C216 C316 G000 G001 G002 G003 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016
G017 G018 G019 G030 G033 G034 G035 G036 G037 G038 G039 G040 G050 G100
G112 G113 G553 G563 G572 G573 G581 G582 G583 G599 H401 H402 H403 H404
H405 H441 H442 H443 H444 H541 H542 H543 H581 H582 H583 H584 H589 H594
H598 H599 H600 H602 H607 H608 H609 H641 H642 H643 H661 H662 H663 H689
H712 H713 H714 H715 H716 H721 J0 J011 J012 J013 J014 J231 J232 J331
J332 J341 J342 J5 J581 J582 J583 J6 K442 K499 L140 L141 L143 L144 L145
L199 L560 L610 M111 M112 M113 M119 M121 M122 M123 M129 M131 M132 M135
M136 M139 M141 M142 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220
M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M260 M270 M280 M281
M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332
M333 M334 M340 M342 M343 M370 M380 M391 M392 M393 M414 M510 M520 M532
M533 M540 M541 M542 M543 M710 Q130 Q623

Ring Index Numbers:
(Unlinked) 00417; 00509; 00488

Original Publication Data by Authority

Belgium

Publication No. BE 799223 A (Update 197348 E)
Publication Date: 00000000
Language: FR

Switzerland

Publication No. CH 564047 A (Update 197534 E)
Publication Date: 19750715
Language: DE

Germany

Publication No. DE 2323022 A (Update 197349 E)
Publication Date: 00000000

Verfahren zum Stabilisieren von organischen Materialien

Assignee: Sandoz AG, Basel, CH

Inventor: Avar, Lajos, Binningen

Hofer, Kurt, Muenchenstein

Preiswerk, Martin, Basel, CH

Agent: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.; Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudél,

D., Dr., Patentanwalte, 6000 Frankfurt

Language: DE

Application: DE 2323022 A 19730508 (Local application)

Claim:

- 1. Verfahren zum Stabilisieren von organischen Materialien gegen die zersetzende Wirkung von ultra-violetten Strahlen, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisatoren 2-Acylaminobenzophenone der allgemeinen Formel (01. Formel) verwendet, worin R₁, R₂, R₃ und R₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, Cyan, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl- oder Aralkylrest mit bis zu 12 C-Atomen, wobei der Arylkern des Aralkylrestes durch Hydroxyl und/oder 1 oder 2 Alkylreste mit 1-4 C-Atomen substituiert sein kann, einen Alkoxy-, Cycloalkoxy-, Cycloalkylalkoxy- oder Arylalkoxyrest mit bis zu 18 C-Atomen, wobei der Arylkern des Arylalkoxyrestes durch 1 oder 2 Alkylreste mit 1-4 C-Atomen substituiert sein kann, einen Arylrest mit bis zu 14 C-Atomen, der durch Hydroxyl und/oder 1 oder 2 Alkylreste mit 1-4 C-Atomen substituiert sein kann, einen Rest der Formel -COOR₅, worin R₅ Wasserstoff, einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl- oder Aralkylrest

mit bis zu 18 C-Atomen oder einen Phenylrest, der durch 1 oder 2 Alkylreste mit 1-14 C-Atomen substituiert sein kann, jedoch höchstens 20 C-Atome aufweist, wobei die Reste R₁, R₂, R₃ oder R₄ als Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste auch ueber -SO₂- oder -SO- an die in der Formel (I) gezeichneten Phenylkerne gebunden sein koennen, n 1, 2 oder 3, und wenn n = 1 : X einen gesaettigten oder ungesaettigten Alkyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkylalkyl- oder Aralkylrest mit bis zu 22 C-Atomen, wobei die aliphatische Kette des Alkylrestes durch -O-, -S-, -SO- oder -SO₂- unterbrochen sein kann, und der Arylkern des Aralkylrestes durch Hydroxyl und/oder 1-2 Alkylreste mit 1-4 C-Atomen substituiert sein kann, einen Phenylrest, der durch Halogen, Cyan, Hydroxyl, 1 oder 2 Alkylreste mit 1-8 C-Atomen, 1-2 Alkoxyreste mit 1-12 C-Atomen, Phenyl, Phenoxy oder den Rest R₆SO₂- substituiert sein kann, worin R₆ einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkylalkylrest mit bis zu 22 C-Atomen oder einen Phenylrest, der durch 1 oder 2 Alkylreste mit 1-4 C-Atomen substituiert sein kann, bedeuten und wenn n = 2 : X einen Alkylen-, Cycloalkylen-, Cycloalkylalkylen- oder Aralkylenrest, welcher durch Schwefel unterbrochen sein kann, den Phenylen-, Diphenylen-, Diphenylenoxidrest bedeutet, und wenn n = 3 : X einen 3-wertigen Phenylrest bedeutet.

France

Publication No. FR 2183973 A (Update 197407 E)

Publication Date: 19740125

Language: FR

Japan

Publication No. JP 49048584 A (Update 197428 E)

Publication Date: 19740510

Language: JA

Netherlands

Publication No. NL 197306151 A (Update 197348 B)

Publication Date: 00000000

Assignee: SANDOZ AG (SANO)

Language: NL

Priority: CH 19726864 A 19720509

Original IPC: C07B-29/00 C07C-145/00 C07C-147/12 C08F-45/24 C08K-1/46 C08K-5/20

Current IPC: C07B-29/00 C07C-145/00 C07C-147/12 C08F-45/24 C08K-1/46 C08K-5/20

United States

Publication No. US 3936479 A (Update 197607 E)

Publication Date: 19760203

Organic compounds

Assignee: Sandoz Ltd., (Sandoz AG)

Inventor: Avar, Lajos, CH, US

Hofer, Kurt

Preiswerk, Martin

Agent: Sharkin, Gerald D.

Vila, Richard E.

Doyle, Thomas C.

Language: EN

Application: US 1973357375 A 19730504 (Local application)

Original US Class (main): 55461

Original US Class (secondary): 252510 252511 524171 524218 56012 56045 56046 56047 56048 564123 564142
564153 564155 564156 564158 564162 564170 564176 564177 564180 564182 564184 564189 564207 564221

Original Abstract: The present invention concerns benzophenone compounds of the formula: WHEREIN R₁, R₂, R₃
and R₄ are hydrogen or substituents, e.g. alkyl, X is a mono-, di- or trivalent radical and N IS AN INTEGER 1, 2
OR 3. The compounds are useful as U.V. stabilizers for, for example, plastics materials.

) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.183.973

(21) N° d'enregistrement national :
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.16625

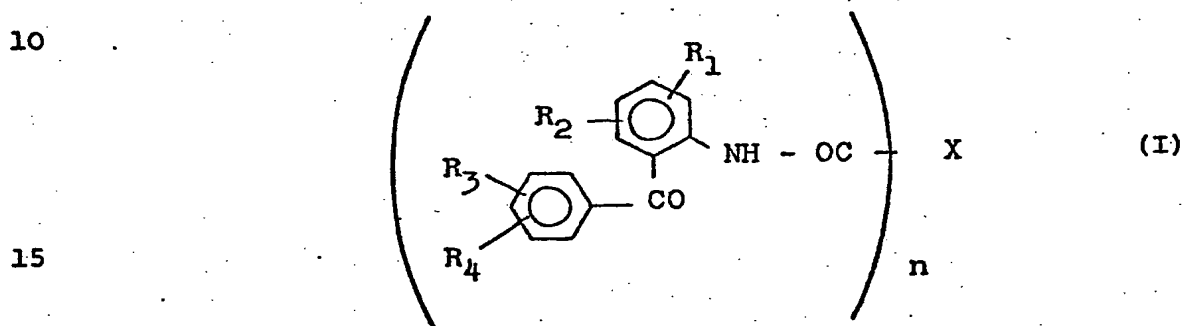
DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 9 mai 1973, à 10 h 55 mn.
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 51 du 21-12-1973.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 k 1/54; C 07 c 145/00, 147/12; C 08 f 45/54.
- (71) Déposant : Société dite : SANDOZ S.A. Société par actions, résidant en Suisse.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire :
- (54) Application de dérivés de la 2-acylamino-benzophénone pour stabiliser des matières organiques contre les effets de la lumière ultra-violette.
- (72) Invention de : Lajos Avar, Kurt Hofer et Martin Preiswerk.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Suisse le 9 mai 1972, n. 6.864/72 aux noms de Lajos Avar, Kurt Hofer et Martin Preiswerk.*

La présente invention a pour objet de nouveaux agents stabilisants de matières organiques contre les dégradations provoquées par la lumière ultra-violette, ainsi qu'un procédé pour stabiliser les matières organiques contre les effets de la lumière ultra-violette, à l'aide de ces agents.

L'invention concerne plus particulièrement l'application des dérivés de la 2-acylaminobenzophénone répondant à la formule I



dans laquelle

20 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ et R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe cyano, un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe aralkyle ou aryle éventuellement substitués sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle inférieurs, un reste de

25 formule $-\text{SO}_2\text{R}_5$ ou $-\text{SOR}_5$ dans laquelle R_5 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe aralkyle ou aryle éventuellement substitués sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle inférieurs, un reste de formule $-\text{O}-\text{R}_6$ dans laquelle

30 R_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe aralkyle éventuellement substitué sur le noyau par un ou deux groupes alkyle inférieurs, ou un reste de formule $-\text{COOR}_7$ dans laquelle R_7 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle, aralkyle ou un

35 groupe phényle éventuellement substitué par 1 ou 2 groupes

73 16625

2183973

alkyle, et

n signifie 1, et dans ce cas X représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés et dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe -SO- ou -SO₂-, le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par 1 ou 2 groupes alkyle inférieurs, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par 1 ou 2 groupes alkyle ou alcoxy, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R₈SO₂- dans laquelle R₈ représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe phényle éventuellement substitué par 1 ou 2 groupes alkyle inférieurs, ou bien

n signifie 2, et dans ce cas X représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphénylène ou oxydiphénylène, ou encore

n signifie 3, et dans ce cas X représente un radical trivalent du benzène,

comme stabilisants de matières organiques contre les effets de la lumière ultra-violette.

L'invention comprend également un procédé de protection des matières organiques contre les effets de la lumière ultra-violette, procédé caractérisé en ce qu'on incorpore ou qu'on applique à ces matières à protéger, l'un au moins des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule I.

Lorsque les symboles R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅ représentent un groupe alkyle, celui-ci peut être un groupe alkyle primaire, secondaire ou tertiaire à chaîne droite ou ramifiée, contenant jusqu'à 12 atomes de carbone, de préférence jusqu'à 8 atomes de carbone.

Lorsque les symboles R₁, R₂, R₃, R₄ et R₅ représentent un groupe alkyle primaire, celui-ci peut signifier le groupe

73 16625

2183973

méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle ou un groupe alkyle linéaire contenant de 7 à 12 atomes de carbone; il peut également signifier un groupe alkyle ramifié tel que le groupe 2-méthyl-1-propyle, 2,2-diméthyl-1-propyle, 2-méthyl-1-butyle, 2-éthyl-1-butyle, 2,2-diméthyl-1-butyle, 2-méthyl-1-pentyle, 3-méthyl-1-pentyle, 4-méthyl-1-pentyle, 2,4-diméthyl-1-pentyle, 2-éthyl-1-hexyle, 2,2-diméthyl-1-hexyle, 2,2,4-triméthyl-1-pentyle, 4-méthyl-2-propyl-1-pentyle, 3,7-diméthyl-1-octyle ou 2,2-diméthyl-1-décyle.

- 10 Lorsque les symboles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent un groupe alkyle secondaire, celui-ci peut signifier par exemple le groupe isopropyle, 2-butyle, 3-méthyl-2-butyle, 2-pentyle, 2,2-diméthyl-3-butyle, 2-hexyle, 3-hexyle, 2-méthyl-3-pentyle, 3-méthyl-2-pentyle, 4-méthyl-2-pentyle, 2,2-diméthyl-3-pentyle, 15 2,4-diméthyl-3-pentyle, 2-heptyle, 3-heptyle, 4-heptyle, 2-méthyl-3-hexyle, 4-méthyl-3-hexyle, 5-méthyl-3-hexyle, 3-éthyl-4-hexyle, 2,2-diméthyl-3-hexyle, 2,4-diméthyl-3-hexyle, 2,5-diméthyl-3-hexyle, 3,4-diméthyl-2-hexyle, 2-méthyl-3-heptyle, 3-méthyl-2-heptyle, 3-méthyl-4-heptyle, 4-méthyl-3-heptyle, 5-méthyl-3-heptyle, 6-méthyl-2-heptyle, 2-octyle, 3-octyle, 4-octyle, 2,2,4-triméthyl-3-pentyle, 5-éthyl-2-heptyle, 2,2-diméthyl-3-heptyle, 2,6-diméthyl-4-heptyle, 2-méthyl-3-octyle, 3-méthyl-4-octyle, 6-éthyl-3-octyle, 2-décyle, 5-décyle, 2,2-diméthyl-3-octyle, 2-méthyl-4-nonyle, 3-méthyl-4-nonyle, 6-éthyl-25 3-décyle, 7-éthyl-2-méthyl-4-nonyle, 2-dodécyle ou 2,6,8-triméthyl-4-nonyle.

- Lorsque les symboles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent un groupe alkyle tertiaire, celui-ci signifie par exemple le groupe tert.-butyle, tert.-pentyle, 2,3-diméthyl-2-butyle, 2-méthyl-2-pentyle, 3-méthyl-3-pentyle, 3-éthyl-3-pentyle, 2,4-diméthyl-2-pentyle, 2-méthyl-2-hexyle, 3-méthyl-3-hexyle, 3,4-diméthyl-3-hexyle, 3,5-diméthyl-3-hexyle, 2-méthyl-2-heptyle, 3-méthyl-3-heptyle, 4-méthyl-4-heptyle, 2,3,4-triméthyl-3-pentyle, 2,4,4-triméthyl-2-pentyle, 3-éthyl-3-heptyle, 2-méthyl-35 2-octyle ou 4-méthyl-4-octyle.

Lorsque les symboles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent

73 16625

2183973

un groupe cycloalkyle, celui-ci contient de 5 à 12 atomes de carbone, de préférence de 5 à 8 et en particulier 6 atomes de carbone, comme par exemple le groupe cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, cyclo-octyle ou cyclododécyle. Ces groupes cycloalkyle peuvent éventuellement être substitués par 1 à 3 groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, comme par exemple le groupe 2-, 3- ou 4-méthyl-cyclohexyle, 2,5-, 2,6-, 3,4- ou 3,5-diméthyl-cyclohexyle, 2-propyl-cyclohexyle, 3,3,5-triméthyl-cyclohexyle, 2-butyl-cyclohexyle, 4-tert.-butyl-cyclohexyle, 3-méthyl-6-isopropyl-cyclohexyle, 1-méthyl-cyclopentyle, 1-méthyl-cyclohexyle, 1-méthyl-cycloheptyle, 1-propyl-cyclopentyle et 1-butyl-cyclopentyle.

Lorsque les symboles R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 représentent un groupe cycloalkyl-alkyle, celui-ci contient de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence de 6 à 8 atomes de carbone. Comme exemples de tels groupes, on peut citer par exemple le groupe cyclohexyl-méthyle, 2-cyclohexyl-éthyle, cycloheptyl-méthyle, 3-cyclohexyl-propyle, cyclo-octyl-méthyle, cyclo-undécyl-méthyle et cyclododécyl-méthyle.

R_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle identique à ceux qui ont été cités pour R_1 , R_2 , R_3 , R_4 et R_5 , mais peut également représenter un groupe contenant jusqu'à 18 atomes de carbone, comme par exemple le groupe tétradécyle, hexadécyle ou octadécyle.

Lorsque le substituant R_7 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle, ceux-ci contiennent au plus 18 atomes de carbone et peuvent signifier les groupes cités ci-dessus. Lorsque R_7 représente un groupe phényle, celui-ci peut être substitué par 1 ou 2 groupes alkyle contenant jusqu'à 14 atomes de carbone, tels que ceux qui ont déjà été mentionnés, mais contient au plus 20 atomes de carbone.

Lorsque X et R_8 signifient un alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle, ces groupes peuvent contenir jusqu'à 22 atomes de carbone et posséder les significations mentionnées ci-dessus.

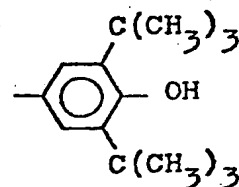
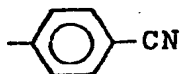
X représente de préférence l'un des radicaux suivants:

73 16625

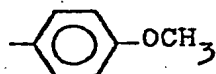
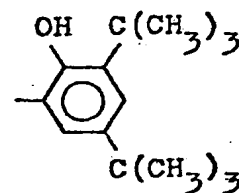
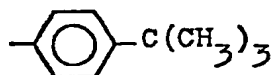
2183973

 $-n-C_7H_{15}$ $-n-C_{17}H_{35}$ $-CH=CH-C_6H_5$

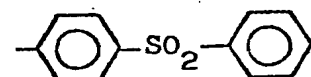
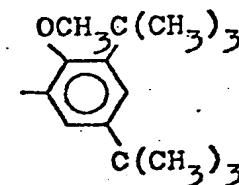
5



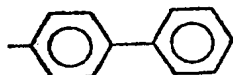
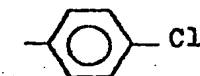
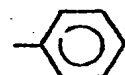
10



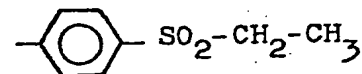
15



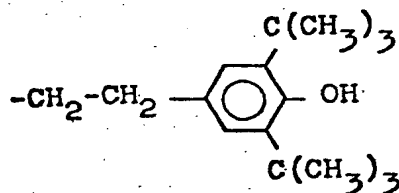
20



25



30



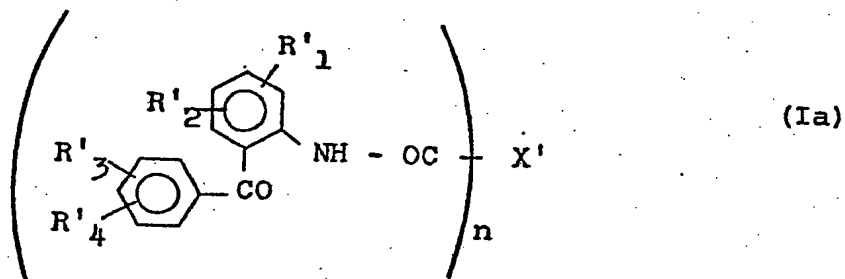
Dans la présente description, on entend par halogène le fluor ou le brome et plus particulièrement le chlore, et par groupes alkyle inférieurs des groupes alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.

Certains dérivés de la 2-acylamino-benzophénone de

73 16625

2183973

formule I sont des composés nouveaux; ces composés répondent à la formule Ia



dans laquelle

R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe cyano, un groupe alkyle, alkylsulfonyl, alkylsulfinyl, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant chacun au plus 8 atomes de carbone, un groupe phényle, phénylsulfonyl ou phénylsulfinyl éventuellement substitués par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste de formule $-\text{OR}'_6$ ou $-\text{COOR}'_7$ dans lesquelles R'_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 12 atomes de carbone, et R'_7 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 8 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, et

n signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-\text{SO}-$ ou $-\text{SO}_2-$, le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par 1 ou 2 groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes de

73 16625

2183973

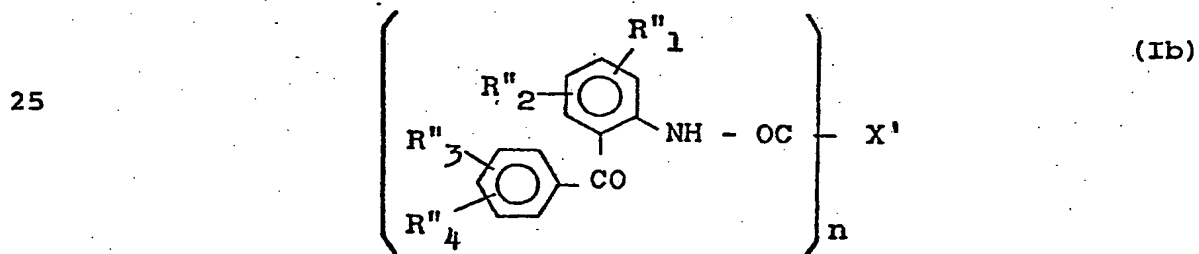
carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R'_8SO_2- dans laquelle R'_8 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien

n signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphenylène ou oxydiphénylène, ou encore

n signifie 3 et dans ce cas X' représente un radical trivalent du benzène.

Les composés de formule Ia font partie de la présente invention, de même que leur procédé de préparation décrit ci-après.

Parmi les composés de formule Ia, les composés de formule Ib



dans laquelle

R''_1 et R''_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, ou un reste de formule $-OR''_6$ dans laquelle R''_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkylalkyle contenant jusqu'à 12 atomes de

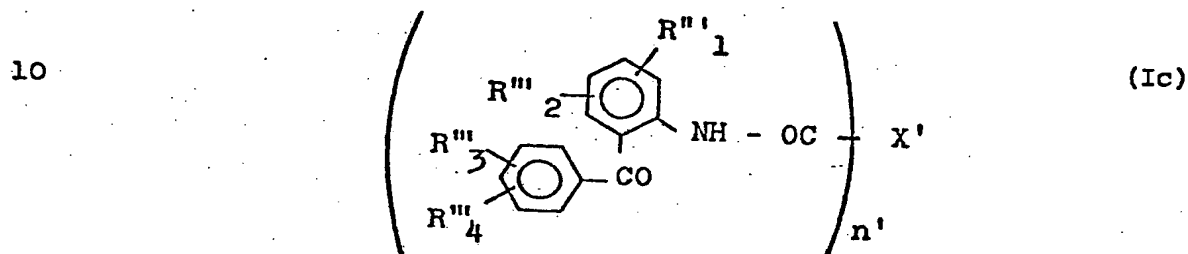
73 16625

2183973

carbone,

R_2'' possède l'une des significations de R_1'' ou R_4'' , ou représente un groupe cyano ou phényle ou un groupe de formule $-COOR_7'$ dans laquelle R_7' a la signification déjà donnée,

5 R_3'' représente un atome d'hydrogène, et
 n et X' ont les significations déjà données,
 les composés de formule Ic



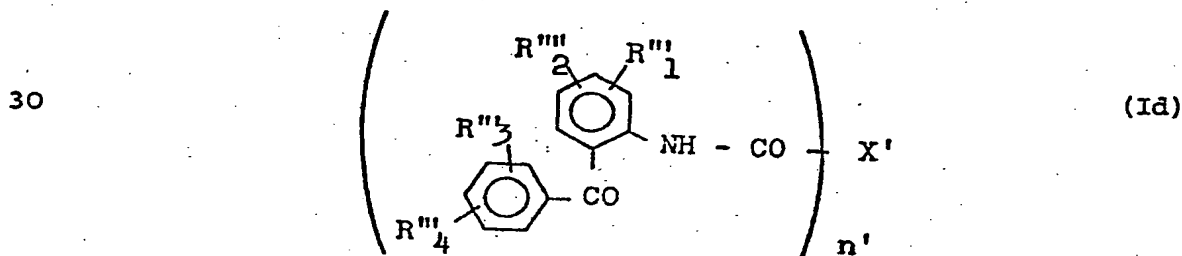
15 dans laquelle

R_1'' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

R_2'' et R_4'' sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle contenant de
 20 1 à 4 atomes de carbone ou un reste de formule $-OR_6''$ dans laquelle R_6'' représente un groupe alkyle primaire ou secondaire à chaîne droite ou ramifiée contenant jusqu'à 8 atomes de carbone,

R_3'' représente un atome d'hydrogène,

25 n' signifie le nombre 1 ou 2, et
 X' a la signification déjà donnée,
 et les composés de formule Id



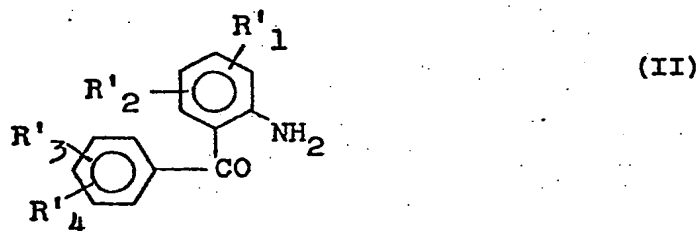
35 dans laquelle R_1'' , R_3'' , R_4'' , n' et X' ont les significations déjà données et R_2'' représente un atome d'hydrogène,

73 16625

2183973

sont particulièrement intéressants.

Conformément à l'invention, pour préparer les composés de formule Ia on fait réagir n moles d'un composé de formule II



10 dans laquelle R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 ont les significations déjà données, avec une mole d'un acide carboxylique de formule III



15 dans laquelle X' et n ont les significations déjà données, ou d'un de ses dérivés fonctionnels.

La réaction des composés de formule II avec les composés de formule III est une acylation qui peut être effectuée selon les méthodes habituelles. Lorsque l'acide de formule III est suffisamment peu volatil, par exemple lorsqu'on utilise l'acide stéarique, l'acide adipique ou l'acide téréphthalique, on peut opérer par simple chauffage des produits de départ, ce qui donne le composé de formule I avec élimination d'eau. On fait par exemple fondre le mélange des produits de départ en chauffant à une température comprise entre environ 20 120 et 220°, sous pression normale ou réduite, ou bien on effectue la réaction dans un solvant inerte, tel que le xylène, qu'on distille lentement au cours de la réaction afin qu'il entraîne l'eau formée. On peut accélérer la réaction au moyen de catalyseurs tels que l'acide borique. On peut également effectuer la réaction sous des conditions plus ménagées, en utilisant 25 les réactifs habituellement employés dans la chimie des peptides, comme par exemple le dicyclohexyl-carbodiimide.

30 Comme dérivés fonctionnels des acides de formule III, on peut envisager leurs anhydrides, comme par exemple l'anhydride succinique, l'anhydride phtalique, l'anhydride homophtalique, l'anhydride diglycolique et l'anhydride thiodiglycolique.

73 16625

2183973

L'acylation peut aussi être effectuée avec les chlorures des acides de formule III, de préférence en présence d'agents accepteurs d'acides. Comme dérivés fonctionnels des acides de formule III, on peut également envisager leurs esters en particulier leurs esters méthyliques qui, par chauffage avec les 2-amino-benzophénones de formule II, fournissent les composés de formule I avec élimination d'alcool.

Les composés de formule Ia peuvent ensuite être isolés et purifiés selon les méthodes habituelles.

Les composés de formule I qui n'entrent pas dans la définition de la formule Ia sont connus ou peuvent être obtenus de manière analogue au procédé de préparation des composés de formule Ia décrit ci-dessus.

Les composés de formule II et III sont connus ou peuvent être préparés selon les méthodes connues à partir de produits connus.

Pour leur application en tant que stabilisants de matières organiques, on incorpore les composés de formule I dans des matières sensibles à la lumière visible, à la lumière ultra-violette, à la chaleur et à l'oxygène, ou on les applique, sous la forme d'une couche protectrice, sur les matières à protéger. Grâce à leur action stabilisante, les composés de formule I empêchent la destruction des matières sensibles. Les possibilités d'application sont particulièrement nombreuses dans le domaine des matières plastiques. Celles-ci peuvent être par exemple l'acétate de cellulose, l'acétobutyrate de cellulose, le polyéthylène, le polypropylène, le chlorure de polyvinyle, le chlorure-acétate de polyvinyle, les polyamides, les polyuréthanes, le polystyrène, l'éthylcellulose, le nitrate de cellulose, l'alcool polyvinylique, les polycarbonates, les caoutchoucs de silicone, le propionate de cellulose, les résines mélamine-formaldéhyde, les résines urée-formaldéhyde, les résines allyliques à couler, le polyméthacrylate de méthyle, les polyester et le polyacrylonitrile, ainsi que les copolymères correspondants, tels que les copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène. On peut également stabiliser des matières naturelles

73 16625

2183973

telles que le caoutchouc, la cellulose, la laine et la soie. Les matières à protéger peuvent se trouver sous forme de plaques, de barreaux, de revêtements, de feuilles, de pellicules, de rubans, de fibres, de granulés, de poudres et sous d'autres formes d'élaboration, ou encore à

5 l'état de solutions, d'émulsion ou de dispersions. L'incorporation dans les matières à protéger et l'enduction de ces matières font appel à des méthodes connues. Un procédé d'application particulièrement important consiste à mélanger intimement une

10 matière plastique, par exemple le polypropylène sous la forme de granulés, avec les composés de formule I, par exemple dans un malaxeur, et à l'extruder ensuite. On obtient de cette façon un mélange très homogène, ce qui est très important pour que la protection soit bonne. L'extrusion fournit par exemple des

15 feuilles ou des tuyaux souples; l'extrusion fournit également des fils avec lesquels on peut fabriquer des tissus. Dans ce mode opératoire, on mélange le stabilisant avec le propylène avant de fabriquer la matière textile. Cependant, on peut aussi

20 traiter les filaments ou les tissus par les nouveaux stabilisants, par exemple dans un bain aqueux contenant un composé de formule I très finement dispersé. Ce procédé s'applique aux textiles en polytéréphtalate d'éthylène-glycol et en acétate de cellulose.

Il n'est pas indispensable que les matières plastiques soient totalement polymérisées ou condensées avant d'être

25 mélangées avec les composés de formule I. En effet, on peut également mélanger des monomères, des prépolymères ou des précondensats avec les nouveaux stabilisants et n'effectuer que

par la suite, par condensation ou polymérisation, la transformation de la matière plastique en produit final.

Les nouveaux stabilisants peuvent non seulement

30 servir à stabiliser des pellicules, matières plastiques et autres produits analogues transparents, mais également des matières opaques, semi-transparentes ou translucides dont la surface est sensible à la lumière ultra-violette, à l'air et à la chaleur. Comme exemples de tels matériaux on citera des matières plasti-

35 ques cellulaires (mousses), des pellicules et revêtement opaques, des papiers opaques, des matières plastiques colorées

73 16625

2183973

transparentes ou opaques, des pigments fluorescents, des produits de polissage pour automobiles et meubles, des crèmes, des lotions, etc., qu'ils soient opaques, transparents ou translucides.

5 La formule I recouvre des composés assez divers de sorte que suivant leur constitution certains composés ont une action stabilisante particulièrement bonne pour une matière organique donnée. Par exemple en ce qui concerne la relation
10 entre la constitution chimique des composés de formule I et leur action stabilisante, il faut mentionner que celle-ci est particulièrement bonne pour les polyalkylènes, surtout le polypropylène, lorsque la molécule consiste en grande partie en groupes aliphatiques saturés.

15 Les composés de formule I se rapprochent des 2-hydroxybenzophénones qui sont des stabilisants bien connus des matières organiques contre la destruction provoquée par la lumière ultraviolette. Les composés de formule I présentent cependant l'avantage d'être beaucoup plus stables aux températures élevées que les 2-hydroxybenzophénones. Ils sont donc particulièrement indiqués pour être incorporés à température élevée dans les matières
20 organiques à protéger, par exemple dans la masse fondue du polypropylène, du polyéthylène et du polyester à filer.

25 Les composés de formule I contenant un groupe hydroxyphénolique empêché stériquement sont également de bons stabilisants des matières organiques contre la dégradation provoquée par la chaleur et l'oxygène de l'air.

30 La présente invention concerne également les matières qui contiennent des composés de formule I comme stabilisants. Ainsi qu'on l'a signalé plus haut, l'incorporation de ces composés dans les matières à protéger peut se faire à un stade quelconque de la préparation de ces matières, selon des méthodes connues; la proportion de stabilisant à incorporer peut varier dans de larges limites, par exemple entre 0,01 et 5%, de préférence entre 0,05 et 1% en poids de la matière à protéger.

35 Les matières organiques stabilisées peuvent contenir

73 16625

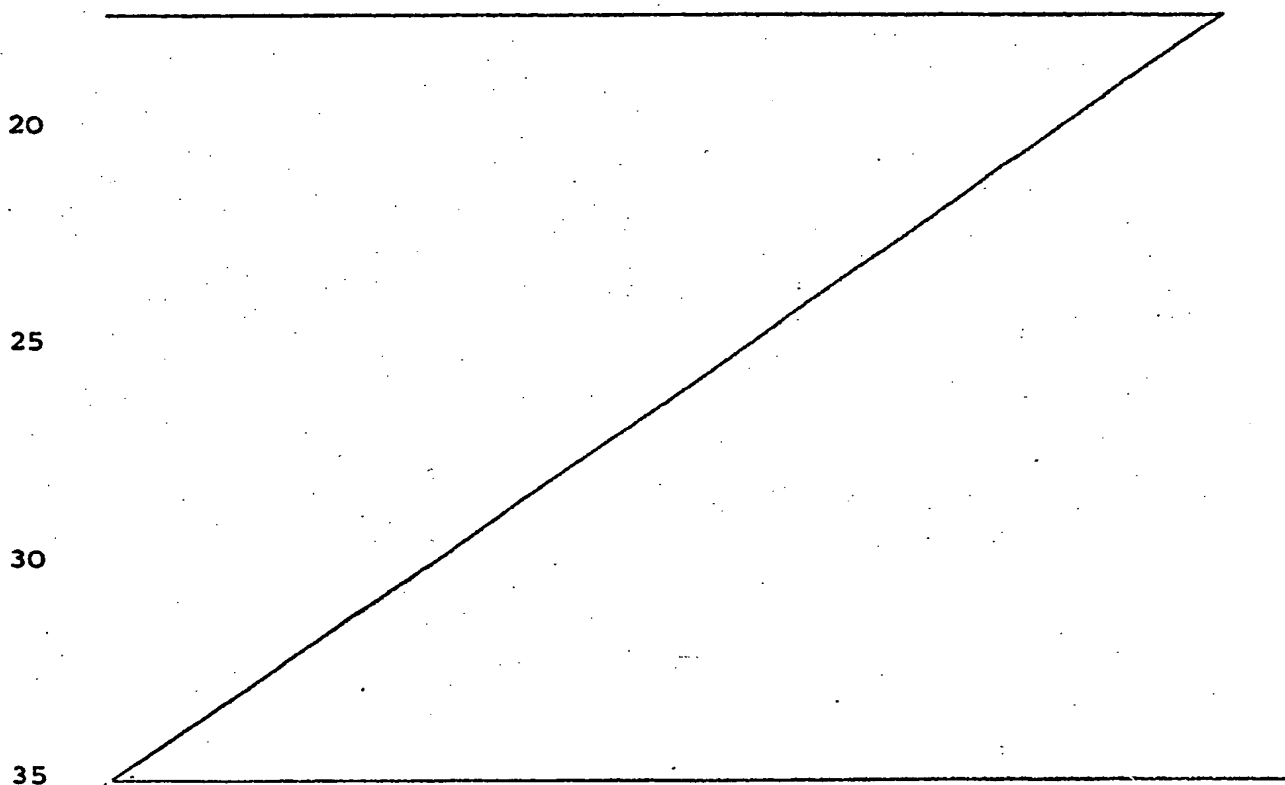
2183973

les composés de formule I seuls ou en association avec d'autres agents permettant d'améliorer leurs propriétés. De tels agents sont par exemple des absorbeurs d'ultra-violet et des stabilisants contre la destruction par la chaleur ou par l'oxygène.

- 5 Parmi ces derniers, on citera surtout ceux qui appartiennent à d'autres classes chimiques que les composés de formule I, par exemple les 2-hydroxy-benzophénones, les 1,2,3-triazoles, les composés organiques du soufre, de l'étain et du phosphore tri-valent ou bien les sels de nickel d'acides carboxyliques
- 10 organiques. Ces mélanges de stabilisants font souvent preuve d'un effet de synergie et protègent donc particulièrement bien les matières traitées.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Les parties et les

15 pourcentages s'entendent en poids et les températures sont exprimées en degrés centigrades.

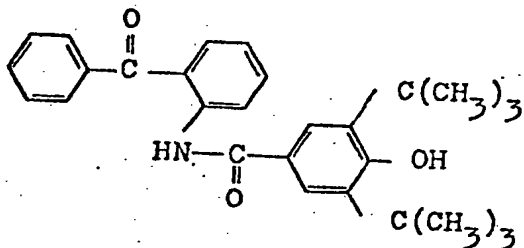


73 16625

2183973

Exemple 1

Préparation du composé de formule



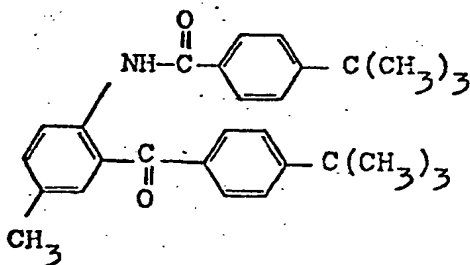
On dispose 9,9 parties de 2-aminobenzophénone et 5,1 parties de triéthylamine dans 200 parties de toluène. Tout en agitant ce mélange trouble à la température ambiante, on y ajoute en l'espace de 30 minutes 13,4 parties de chlorure de 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzoyle. On chauffe ensuite le mélange réactionnel pendant 24 heures à 95°, on le refroidit et on le lave avec de l'eau. On recueille la phase toluénique, on la sèche sur sulfate de sodium, on élimine le solvant par distillation et on recristallise le résidu solide jaune clair dans du méthanol; le produit ainsi obtenu fond à 201-203°.

Analyse élémentaire:

	C%	H%	N%	O%
calculé:	78,3	7,3	3,3	11,2
trouvé :	78,1	7,4	3,2	11,3

Exemple 2

Préparation du composé de formule



On dispose 5,34 parties de 2-amino-5-méthyl-4'-tert.-butyl-benzophénone et 1,6 partie de pyridine dans 80 parties de toluène, et tout en agitant le mélange ainsi obtenu à la température ambiante, on ajoute en l'espace de 10 minutes 3,92 parties de chlorure de p-tert.-butyl-benzoyle. On agite le

73 16625

2183973

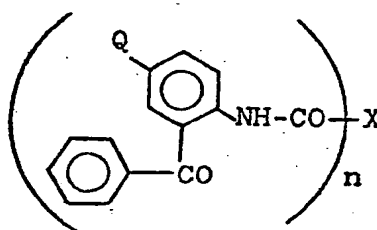
mélange réactionnel à 50° pendant 3 heures, on le lave avec de l'eau et on recueille la phase toluénique. On élimine le solvant par distillation et on recristallise le résidu dans du méthanol.

5 Analyse élémentaire

	C%	H%	N%
calculé:	81,6	7,8	3,28
trouvé :	81,7	7,5	3,3

En procédant comme décrit aux exemples précédents, on obtient les composés des tableaux 1 et 2 suivants. Ces composés ont été identifiés par micro-analyse et partiellement par analyse spectroscopique.

Tableau 1

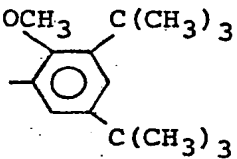
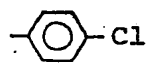
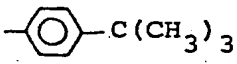
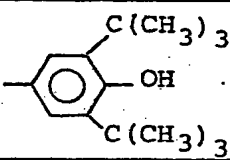

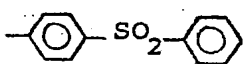



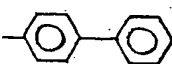

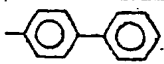
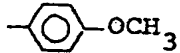


Exemple	Q	n	X	Point de fusion
3	H	1	$-n-C_7H_{15}$	(huile)
4	H	1	$-n-C_{17}H_{35}$	54-55°
5	H	1	$-CH=CH-C_6H_5$	109-111°
6	H	1	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	176-177°
7	H	1	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	128-129°
8	H	1	$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	102-103°
9	H	1	$-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$	124-125°

73 16625

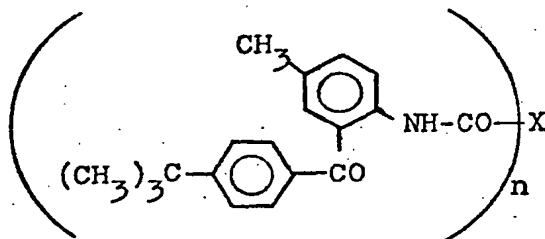
2183973

Tableau I (suite)

Exemple	Q	n	X	Point de fusion
10	H	1		141-142°
11	H	1		111-112°
12	Cl	1		résine
13	Cl	1		250-253°
14	H	2		265-267°
15	H	1		138-140°
16	Cl	1		110-111°
17	H	3		
18	H	2		
19	Cl	1		230-236°
20	C ₆ H ₅	1	-n-C ₁₇ H ₃₅	110-112°
21	C ₆ H ₅	1		178-180°
22	Cl	1	-n-C ₁₇ H ₃₅	74-75°
23	H	1		139-140°
24	Cl	1		144-145°

73 16625

2183973

Tableau 2

Exemple	n	X
25	1	
26	2	
27	1	
28	1	
29	3	
30	2	

73 16625

2183973

Exemples d'application

On mélange jusqu'à homogénéité sur un laminoir, à 180°, du polypropylène non stabilisé avec 0,5% d'un composé de formule I, puis on moule par compression en feuilles de 0,3 mm d'épaisseur. Ces feuilles sont soumises, dans une épreuve de résistance aux influences climatiques selon le mode opératoire de De la Rue, à une évaluation de leur résistance à la lumière. L'épreuve est réalisée sous bonne aération à 40° et sous 75% d'humidité relative, avec 16 lampes solaires et 16 lampes noires de la société Philips.

Les résultats obtenus avec certains composés de formule I sont rassemblés dans le tableau 3 suivant; dans le tableau, les valeurs numériques indiquent le temps de traitement en heures pour que le polypropylène présente de fines craquelures et devienne cassant.

Tableau 3

Composé	formation de fines craquelures	fragilité
aucun stabilisant	100	140
composé de l'exemple 1	600	1600
composé de l'exemple 7	600	1100
composé de l'exemple 9	600	1100
composé de l'exemple 10	600	1100

En procédant de la même manière on a soumis à ce test du chlorure de polyvinyle non stabilisé et du chlorure de polyvinyle contenant 0,5% du composé de l'exemple 1. Après une exposition prolongée, les feuilles ainsi traitées n'ont subi aucune modification, tandis que des feuilles témoins ne contenant pas le composé de l'exemple 1 présentent des craquelures et sont fragiles.

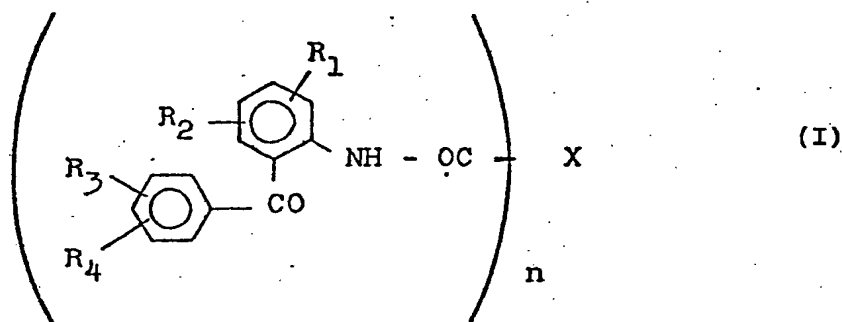
73 16625

2183973

On a par ailleurs soumis des feuilles de polypropylène contenant 0,5 % du composé de l'exemple 1 à un essai de vieillissement accéléré à 140° dans un four à circulation d'air. Les feuilles de polypropylène non stabilisées soumises
5 au même traitement deviennent fragiles déjà après 3 heures tandis que les feuilles stabilisées ne deviennent fragiles qu'au bout de 7 jours.

REVENDICATIONS

1.- L'application des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule I



dans laquelle

15 R_1 , R_2 , R_3 et R_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe cyano, un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe aralkyle ou aryle éventuellement substitués sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle inférieurs,

20 un reste de formule $-SO_2R_5$ ou $-SOR_5$ dans laquelle R_5 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe aralkyle ou aryle éventuellement substitués sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un un ou deux groupes alkyle inférieurs, un reste de

25 formule $-OR_6$ dans laquelle R_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe aralkyle éventuellement substitué sur le noyau par un ou deux groupes alkyle inférieurs, ou un reste de formule $-COOR_7$ dans laquelle R_7 représente un atome

30 d'hydrogène ou un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle, aralkyle ou un groupe phényle éventuellement substitué par 1 ou 2 groupes alkyle, et

n signifie 1, et dans ce cas X représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés et dont la partie aliphatique peut

35 être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou

par un groupe $-SO-$ ou $-SO_2-$, le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle inférieurs, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène,

5 par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle ou alcoxy, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R_8SO_2- dans laquelle R_8 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou un groupe phényle éventuellement substitué

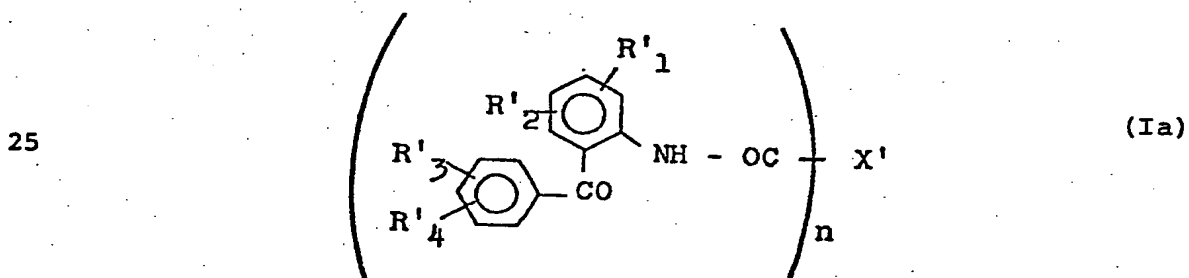
10 par un ou deux groupes alkyle inférieurs, ou bien

n signifie 2, et dans ce cas X représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphénylène ou oxydiphénylène, ou encore

15 n signifie 3, et dans ce cas X représente un radical trivalent du benzène,

comme stabilisants de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

20 2.- L'application des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule Ia



dans laquelle

30 R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe cyano, un groupe alkyle, alkylsulfonyl, alkylsulfinyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant chacun au plus 8 atomes de carbone, un groupe phényle, phényl-

35 sulfonyle ou phénylsulfinyle éventuellement substitués par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant

73 16625

2183973

- chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste de formule $-OR'_6$ ou $-COOR'_7$ dans lesquelles R'_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 12 atomes de carbone, et R'_7 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 8 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, et
- n signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-SO-$ ou $-SO_2-$, le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R'_8SO_2- dans laquelle R'_8 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien n signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphenylène ou oxydiphénylène, ou encore n signifie 3, et dans ce cas X' représente un radical trivalent du benzène,
- comme stabilisants de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

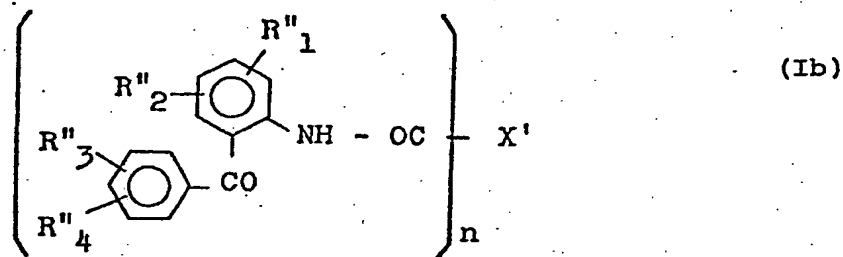
73 16625

2183973

3.- L'application des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule Ib

5

10



dans laquelle

R''_1 et R''_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkylalkyle contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, ou un reste de formule $-\text{OR}''_6$ dans laquelle R''_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkylalkyle contenant jusqu'à 12 atomes de carbone,

R''_2 possède l'une des significations de R''_1 ou R''_4 , ou représente un groupe cyano ou phényle ou un groupe de formule $-\text{COOR}''_7$ dans laquelle R''_7 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle ou cycloalkylalkyle contenant au plus 8 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par 1 ou 2 groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone,

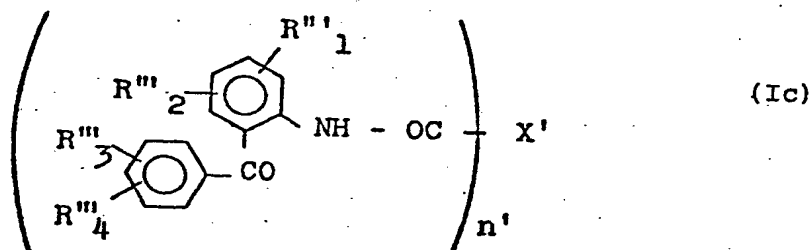
R''_3 représente un atome d'hydrogène, et n signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-\text{SC}-$ ou $-\text{SO}_2-$, le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano,

73 16625

2183973

par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R'_8SO_2 dans laquelle R'_8 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien n signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphenylylène ou oxydiphénylène, ou encore n signifie 3, et dans ce cas X' représente un radical trivalent du benzène, comme stabilisants de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

4.- L'application des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule Ic



dans laquelle

R''_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

R''_2 et R''_4 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un reste de formule $-OR''_6$

dans laquelle R''_6 représente un groupe alkyle primaire ou

73 16625

2183973

secondaire à chaîne droite ou ramifiée contenant jusqu'à 8 atomes de carbone,

R_3' représente un atome d'hydrogène, et

n' signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle,

5 cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone,

dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome

d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-SO-$ ou $-SO_2-$, le

groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un

10 groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun

de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement

substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano,

par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes

de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de

15 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy

ou par un groupe de formule $R_8'SO_2-$ dans laquelle R_8' représente

un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-

alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe

phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle

20 contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants

situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes

de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien

n' signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène,

cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène

25 éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de

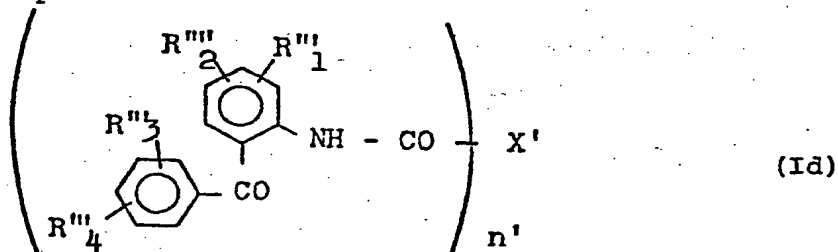
soufre, un groupe phénylène, biphénylène ou oxydiphénylène,

comme stabilisants de matières organiques contre les effets

de la lumière ultraviolette.

5.- L'application des dérivés de la 2-acylamino-

30 benzophénone répondant à la formule Id



35

73 16625

2183973

dans laquelle

R_1'' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

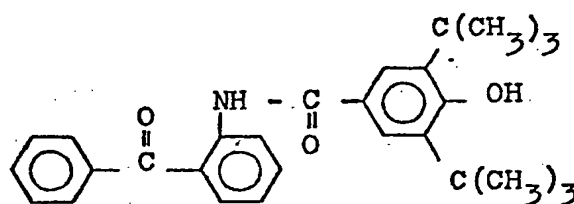
R_2'' et R_3'' représentent chacun un atome d'hydrogène,

5 R_4'' représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un reste de formule $-OR_6''$ dans laquelle R_6'' représente un groupe alkyle primaire ou secondaire à chaîne droite ou ramifiée contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, et

10 n' signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-SO-$ ou $-SO_2-$,
15 le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes
20 de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule $R_8'SO_2-$ dans laquelle R_8' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe
25 phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien
30 n' signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphenylène ou oxydiphénylène, comme stabilisants de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

35 6.- L'application du dérivé de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule

5

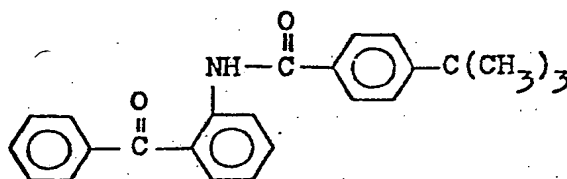


10

comme stabilisant de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

7.- L'application du dérivé de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule

15

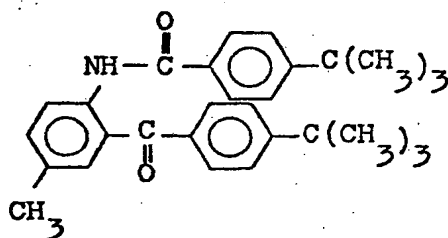


20

comme stabilisant de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

8.- L'application du dérivé de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule

25



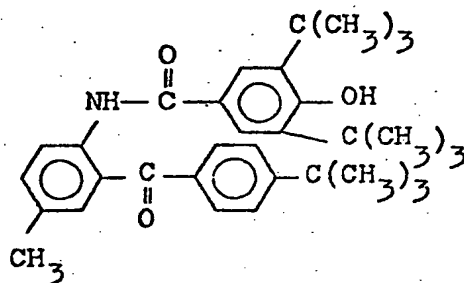
30

comme stabilisant de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

35

9.- L'application du dérivé de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule

5

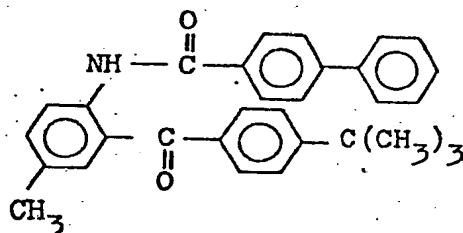


comme stabilisant de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

10

10.- L'application du dérivé de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule

15

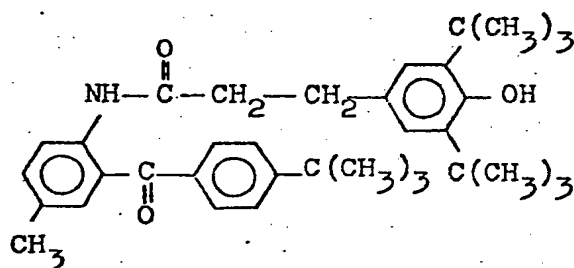


20

comme stabilisant de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

11.- L'application du dérivé de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule

25



30

comme stabilisant de matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette.

35

12.- Un procédé de protection des matières organiques contre les effets de la lumière ultraviolette, caractérisé en ce qu'on incorpore ou qu'on applique à ces matières à

protéger, à titre de stabilisant, l'un au moins des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone spécifiés à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

13.- Les matières organiques caractérisées en ce qu'elles ont été traitées selon le procédé décrit à la revendication 12.

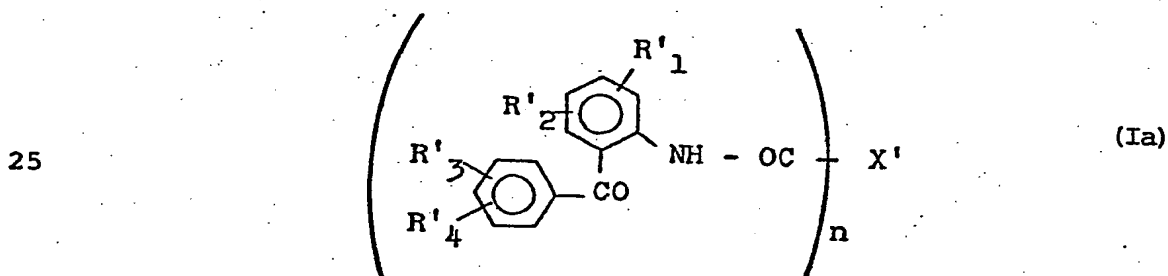
14.- Le polypropylène caractérisé en ce qu'il a été traité selon le procédé décrit à la revendication 12.

15.- Les matières organiques caractérisées en ce qu'elles contiennent, à titre de stabilisant, l'un au moins des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone mentionnés à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

16.- Les matières organiques selon la revendication 15, caractérisées en ce qu'elles contiennent le dérivé de la 2-acylamino-benzophénone en une proportion comprise entre 0,01 à 5% en poids de la matière à protéger.

17.- Les matières organiques selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre d'autres stabilisants ou agents de protection contre la lumière, l'oxygène et la chaleur.

18.- Nouveaux dérivés de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule Ia



dans laquelle

30 R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe cyano, un groupe alkyle, alkylsulfonyle, alkylsulfinyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant chacun au plus 8 atomes de carbone, un groupe phényle, phénylsulfonyle ou phénylsulfinyle éventuellement substitués par un

35 groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste de formule

-OR₆¹ ou -COOR₇¹ dans lesquelles R₆¹ représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 12 atomes de carbone, et R₇¹ représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant

5 au plus 8 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, et

n signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou

10 insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe -SO- ou -SO₂-, le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe

15 hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe

20 de formule R₈¹SO₂- dans laquelle R₈¹ représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux

25 de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien

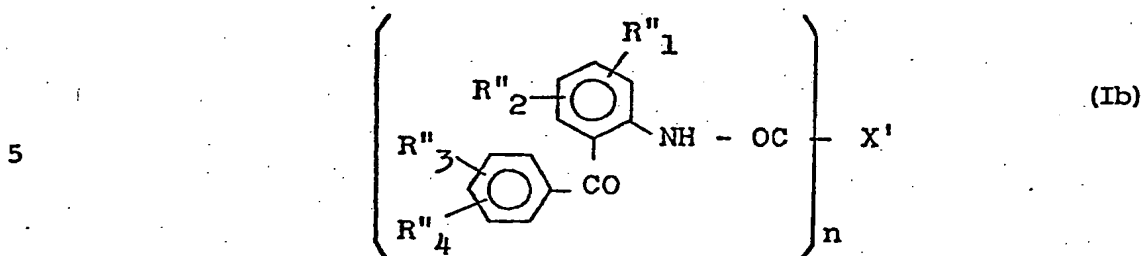
n signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome

30 de soufre, un groupe phénylène, biphenylène ou oxydiphénylène, ou encore

n signifie 3 et dans ce cas X' représente un radical trivalent du benzène.

19.- Nouveaux dérivés de la 2-acylamino-benzophénone,

35 caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule Ib



dans laquelle

- 10 R''_1 et R''_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkylalkyle contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, un reste de formule OR''_6 dans laquelle R''_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-
- 15 cycloalkyle ou cycloalkylalkyle contenant jusqu'à 12 atomes de carbone,
- R''_2 possède l'une des significations de R''_1 ou R''_4 , ou représente un groupe cyano ou phényle ou un groupe de formule $-\text{COOR}''_7$ dans laquelle R''_7 représente un groupe alkyle, cycloalkyle,
- 20 alkylcycloalkyle ou cycloalkylalkyle contenant au plus 8 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par 1 ou 2 groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone,
- R''_3 représente un atome d'hydrogène, et
- 25 n signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-\text{SO}-$ ou $-\text{SO}_2-$,
- 30 le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes
- 35 de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy

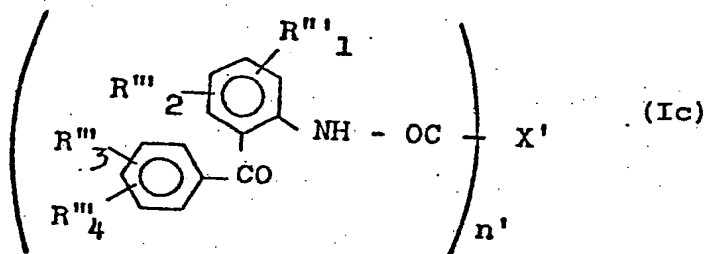
ou par un groupe de formule R'_8SO_2- dans laquelle R'_8 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle

contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien

n signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphenylylène ou oxydiphénylène, ou encore

n signifie 3 et dans ce cas X' représente un radical trivalent du benzène.

20.- Nouveaux dérivés de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule Ic



dans laquelle

R''_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,

R''_2 et R''_4 sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un reste de formule $-OR''_6$ dans laquelle R''_6 représente un groupe alkyle primaire ou secondaire à chaîne droite ou ramifiée contenant jusqu'à 8 atomes

de carbone,

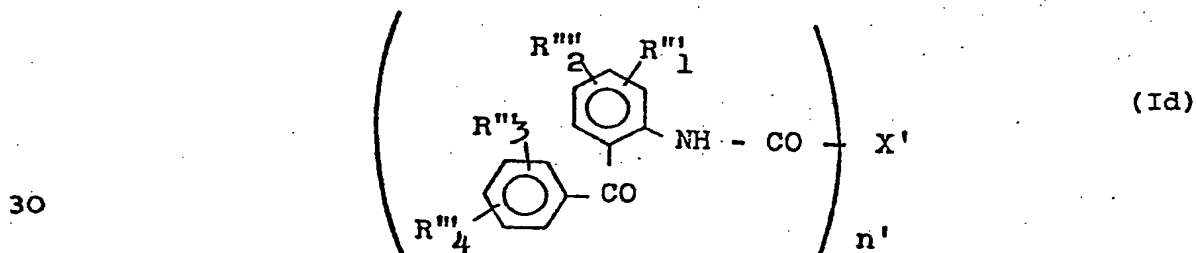
R''_3 représente un atome d'hydrogène, et

73 16625

2183973

n' signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe -SO- ou -SO₂-, le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R_g'SO₂- dans laquelle R_g' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien n' signifie 2 et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphenylène ou oxydiphénylène.

21.- Nouveaux dérivés de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule Id



dans laquelle

R₁' représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone,
 35 R₂' et R₃' représentent chacun un atome d'hydrogène,
 R₄' représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe

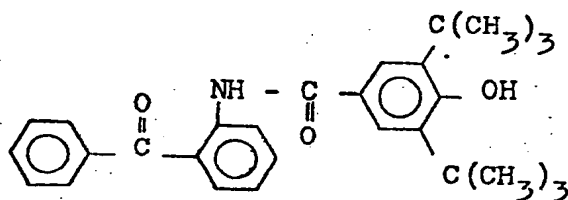
73 16625

2183973

alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone ou un reste de formule $-OR''_6$ dans laquelle R''_6 représente un groupe alkyle primaire ou secondaire à chaîne droite ou ramifiée contenant jusqu'à 8 atomes de carbone, et

- 5 n' signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-SO-$ ou $-SO_2-$,
- 10 le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes
- 15 de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R'_8SO_2- dans laquelle R'_8 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe
- 20 phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien
- 25 n' signifie 2 et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphénylène ou oxydiphénylène.

22.- Nouveau dérivé de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



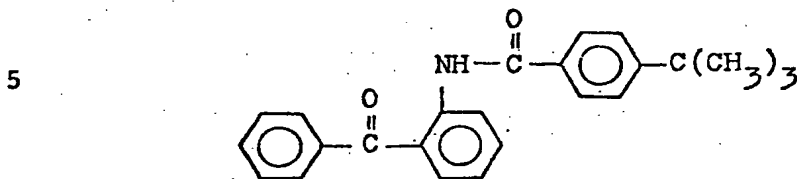
30

35

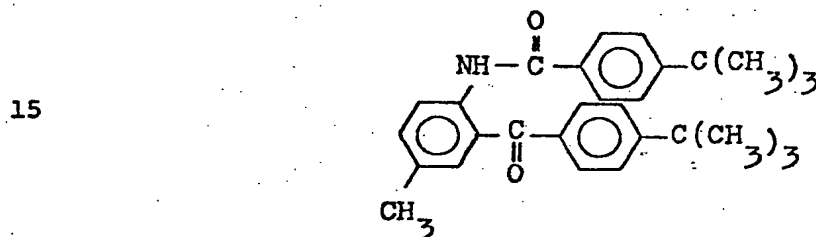
73 16625

2183973

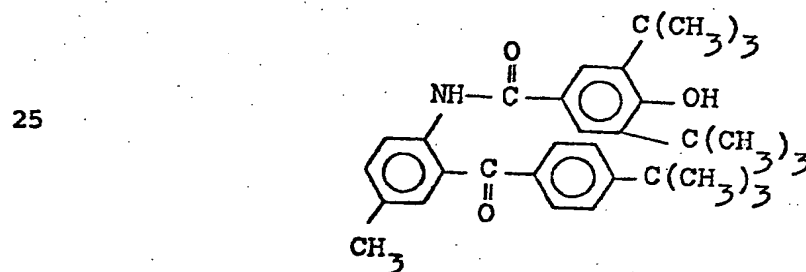
23.- Nouveau dérivé de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



10 24.- Nouveau dérivé de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



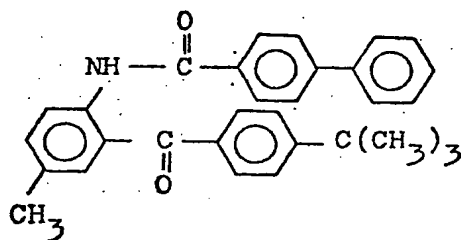
20 25.- Nouveau dérivé de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



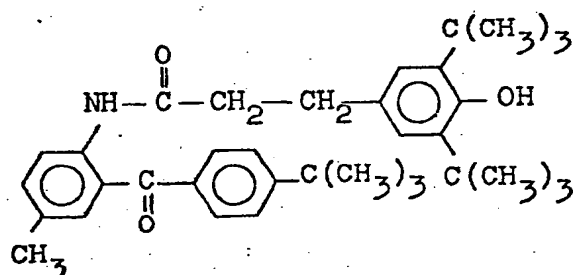
30 26.- Nouveau dérivé de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisé en ce qu'il répond à la formule

(formule voir page suivante)

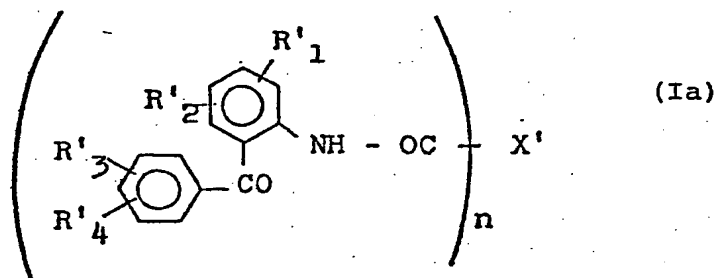
35



10 27.- Nouveau dérivé de la 2-acylamino-benzophénone, caractérisé en ce qu'il répond à la formule



20 28.- Un procédé de préparation des dérivés de la 2-acylamino-benzophénone répondant à la formule Ia

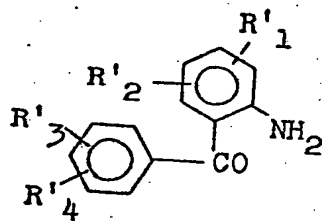


30 dans laquelle

35 R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 , qui peuvent être identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène ou d'halogène, un groupe cyano, un groupe alkyle, alkylsulfonyl, alkylsulfinyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant chacun au plus 8 atomes de carbone, un groupe phényle, phénylsulfonyl ou phénylsulfinyle éventuellement substitués par un

- groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un reste de formule $-OR'_6$ ou $-COOR'_7$ dans lesquelles R'_6 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant
- 5 au plus 12 atomes de carbone, et R'_7 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkylcycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 8 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, et
- 10 n signifie 1, et dans ce cas X' représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle, cycloalkyl-alkyle ou aralkyle saturés ou insaturés, contenant au moins 2 et au plus 22 atomes de carbone, dont la partie aliphatique peut être interrompue par un atome d'oxygène ou de soufre ou par un groupe $-SO-$ ou $-SO_2-$,
- 15 le groupe aralkyle pouvant être substitué sur le noyau par un groupe hydroxy et/ou par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un atome d'halogène, par un groupe hydroxy ou cyano, par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 8 atomes
- 20 de carbone, par un ou deux groupes alcoxy contenant chacun de 1 à 12 atomes de carbone, par un groupe phényle ou phénoxy ou par un groupe de formule R'_8SO_2- dans laquelle R'_8 représente un groupe alkyle, cycloalkyle, alkyl-cycloalkyle ou cycloalkyl-alkyle contenant au plus 22 atomes de carbone ou un groupe
- 25 phényle éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle contenant chacun de 1 à 4 atomes de carbone, le ou les substituants situés dans les noyaux de la benzophénone contenant au total au moins 4 atomes de carbone lorsque X' représente un groupe phényle non substitué, ou bien,
- 30 n signifie 2, et dans ce cas X' représente un groupe alkylène, cycloalkylène, alkylcycloalkylène, cycloalkylalkylène ou aralkylène éventuellement interrompus dans une chaîne non cyclique par un atome de soufre, un groupe phénylène, biphenylène ou oxydiphénylène, ou encore
- n signifie 3 et dans ce cas X' représente un radical trivalent
- 35 du benzène,
- caractérisé en ce qu'on fait réagir n moles d'un composé

de formule II



(II)

- 10 dans laquelle R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 ont les significations déjà données, avec une mole d'un acide carboxylique de formule III



dans laquelle X' et n ont les significations déjà données, ou d'un de ses dérivés fonctionnels.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
23 February 2006 (23.02.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/018403 A1

(51) International Patent Classification: **C10M 129/00**,
129/72, 135/26, 141/06, 141/10, 141/08

(21) International Application Number:
PCT/EP2005/053883

(22) International Filing Date: 8 August 2005 (08.08.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/602,593 18 August 2004 (18.08.2004) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.** [CH/CH];
Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **AL-AKH DAR**,
Walid [US/US]; 3407 Raleigh Way, Mobile, AL 36695
(US). **CHAFIN**, Laura F. [US/IT]; Via Gaudenzi
5, I-40137 Bologna (IT). **CHASAN**, David Eliezer
[US/US]; 1100 Windsor Road, Teaneck, NJ 07666 (US).

(74) Common Representative: **CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.**; Patent Department, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: LUBRICATING OIL COMPOSITIONS WITH IMPROVED PERFORMANCE

(57) Abstract: Disclosed are stabilized lubricating oil compositions with improved oxidative performance. These lubricating oil compositions contain certain phenolic antioxidants, in combination with other antioxidants, which contribute to the improved performance.

WO 2006/018403 A1

Lubricating Oil Compositions with Improved Performance

The present invention is aimed at lubricating oil compositions with improved oxidative performance.

WO 2000/22070 discloses a long life gas engine oil and additive system comprising a minor amount of phenolic antioxidants.

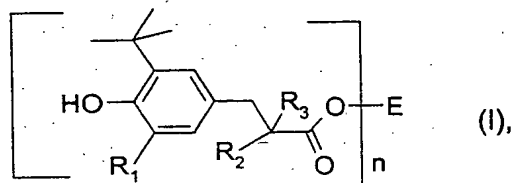
U.S. Patent Specification No. 5,711,767 discloses stabilizer systems for the prevention of gum formation in gasoline comprising phenolic antioxidants.

Titova, T. F. et al. in *Zhurnal Organicheskoi Khimii* **1984**, 20(9), 1899-905 disclose the synthesis of dimethyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate.

It has surprisingly been found that lubricating oil compositions containing certain antioxidants display improved oxidative performance.

The present invention relates to a lubricating oil composition with improved oxidative performance, said composition comprising

- a) At least one hindered phenolic antioxidant compound of formula (I),



Wherein

R₁ is alkyl of 1 to 4 carbon atoms;

n is an integer from 1 to 4;

R₂ is H or has the meanings of R₃;

R₃ is $-(CH_2)_x-COOR_4$, where x is 1 to 10;

R₄ is straight or branched chain alkyl of 1 to 24 carbon atoms or the group of the partial formula E;

When n is 1, E is straight or branched chain alkyl of 1 to 24 carbon atoms;

When n is 2, E is straight or branched chain alkylene of 2 to 12 carbon atoms or said alkylene interrupted by one to five O or S atoms;

When n is 3, E is a straight or branched chain alkanetriyl of 3 to 6 carbon atoms; and

When n is 4, E is pentaerythrityl;

- b) At least one additional antioxidant compound; and
- c) A base fluid.

5 In the composition described above the percent by weight of component a) to the total weight of component a) plus component b) is about 0.001% to about 99.999%,

Alkyl is straight or branched chain and is for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, t-butyl, n-pentyl, isopentyl, n-hexyl, n-heptyl, 3-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, undecyl, n-dodecyl, tridecyl, n-tetradecyl, pentadecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl, n-icosyl, heptadecyl, 2-ethylbutyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, 1,1,3,3-
10 tetramethylbutyl, 1-methylhexyl, isoheptyl, 1-methylheptyl, 1,1,3-trimethylhexyl, and 1-methylundecyl.

Specific compounds of component a) include hindered phenolic antioxidant compounds of the formula (I) selected from the group consisting of:

- Dimethyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate,
- 15 Diisooctyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate, and
- Monomethyl-monoisooctyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate.

The antioxidant compounds of component b) in the compositions of the present invention are phenolic antioxidants.

20 Preferred phenolic antioxidants of component b) in the compositions of the present invention are selected from the group consisting of:

- n-Octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
- Isooctyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
- Neopentanetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
- 1,3,5-tris(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate,
- 25 Thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
- 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene,
- 3,6-Dioxaoctamethylene bis(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
- 2,6-Di-tert-butyl-p-cresol,
- 2,2'-Ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol),

- 1,3,5-tris(2,6-Dimethyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyl)isocyanurate,
1,1,3-tris(2-Methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane,
1,3,5-tris[2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl] isocyanurate,
3,5-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitol,
5 Hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
1-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-s-triazine,
N,N'-Hexamethylene-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide),
Calcium bis(ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate),
Ethylene bis[3,3-di(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrate],
10 Octyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetate,
bis(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide,
N,N'-bis[2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)-ethyl]oxamide,
2,6-Di-tert-butylphenol,
2,4-Di-tert-butylphenol,
15 Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
Pentaerythritol tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
Pentaerythritol di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
tris(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite,
Di-n-octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate,
20 N,N-Di-(C₁₄-C₂₄alkyl)-N-methylamine oxide,
N,N-Dialkylhydroxylamine, and
N,N-Di(hydrogenated tallow)hydroxylamine.

Particularly preferred phenolic antioxidants of component b) in the compositions of the present invention are selected from the group consisting of:

- 25 n-Octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
Isooctyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
Neopentetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnammate),

Thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

2,2'-Ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol),

1,1,3-tris(2-Methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane,

Hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

5 N,N'-Hexamethylene-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide),

Ethylene bis[3,3-di(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrate],

bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide,

2,6-Di-tert-butylphenol,

2,4-Di-tert-butylphenol,

10 Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Pentaerythritol tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

Pentaerythritol di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate), and

tris(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite.

Highly preferred phenolic antioxidants of component b) in the compositions of the present invention are selected from the group consisting of:

15 n-Octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Isooctyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Neopentanetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

Thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

20 2,6-Di-tert-butylphenol,

2,4-Di-tert-butylphenol,

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Pentaerythritol tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

Pentaerythritol di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate), and

25 tris(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite.

The base fluids in component c) in accordance with the invention utilize mineral oil based fluids (API Group I, II and III), lubricating oil base stock, poly-alpha-olefins – PAOs (API Group IV), esters (API Group V), other synthetic fluids, natural oils that are animal or vegeta-

ble in origin, and mixtures thereof. The base fluids are of suitable viscosity for utilization in engine oil applications.

The compositions are useful in lubricating oils. The present lubricating oils are for example those employed in internal combustion engines. The present oils have necessary lubricating viscosity. The oils are for example mineral oils or are synthetic and mixtures thereof.

The lubricating oil base stock can be derived from natural lubricating oils, synthetic lubricating oils or mixtures thereof. Suitable lubricating oil base stocks obtained by isomerization of synthetic wax and slack wax, as well as hydrocrackate base stocks produced by hydrocracking (rather than solvent extracting) the aromatic and polar components of the crude oil.

Natural lubricating oils include animal oils, vegetable oils (for example, rapeseed oils, castor oils, and lard oil), petroleum oils, mineral oils, and oils derived from coal or shale.

Synthetic oils include hydrocarbon oils and halo-substituted hydrocarbon oils, such as polymerised and inter-polymerised olefins, alkyl benzenes, polyphenols, alkylated diphenyl ethers, alkylated diphenyl sulphides, as well as their derivatives, analogues and homologues thereof, and the like. Synthetic lubricating oils also include alkylene oxide polymers, inter-polymers, copolymers and derivatives thereof wherein the terminal hydroxy groups have been modified by esterification, etherification, etc. Another suitable class of synthetic lubricating oils comprises the esters of dicarboxylic acids with a variety of alcohols. Esters useful as synthetic oils also include those made from C5 to C12 monocarboxylic acids and polyols and polyol ethers.

Silicon-based oils, such as the polyalkyl-, polyaryl, polyalkoxy, or polyaryloxy-siloxane oils and silicate oils, comprise another useful class of synthetic lubricating oils. Other synthetic lubricating oils include liquid esters of phosphorus-containing acids, polymeric tetrahydrofurans, polyalphaolefins, and the like.

The lubricating oil may be derived from unrefined, refined, rerefined oils, or mixtures thereof. Unrefined oils are obtained directly from a natural source or synthetic source (for example, coal, shale, or tar and bitumen) without further purification or treatment. Examples of unrefined oils include a shale oil obtained directly from a retorting operation, petroleum oil obtained directly from distillation, or an ester oil obtained directly from an esterification process, each of which is then used without further treatment. Refined oils are similar to unrefined oils except that refined oils have been treated in one or more purification steps to improve one or more properties. Suitable purification techniques include distillation, hydro treating, dewaxing, solvent extraction, acid or base extraction, filtration, and percolation, all of which are known to those skilled in the art. Rerefined oils are obtained by treating refined oils in proc-

esses similar to those used to obtain refined oils. These rerefined oils are also known as re-claimed or reprocessed oils and often are additionally processed by techniques for removal of spent additives and oil breakdown products.

5 Lubricating oil base stocks derived from the hydroisomerization of wax may also be used, either alone or in combination with the aforesaid natural and/or synthetic base stocks. Such wax isomerised oil is produced by the hydroisomerization of natural or synthetic waxes or mixtures thereof over hydroisomerization catalyst.

10 Examples of natural waxes are the slack waxes recovered by the solvent dewaxing of mineral oils; synthetic waxes are the wax produced by the Fischer-Tropsch process. The resulting isomerised product is subjected to solvent dewaxing and fractionation to recover various fractions of specific viscosity indices, generally having a VI of at least 130, preferably at least 135 and higher and following dewaxing, a pour point of about -20°C and lower.

The production of wax isomerised oil meeting the requirements of the present invention is disclosed in *U.S. Patent Specification* Nos. 4,049,299 and 4,158,671.

15 Greases or other solid lubricants are also lubricating oils according to this invention.

The synthetic hydrocarbon oils include long chain alkanes, such as cetanes and olefin polymers, such as trimer and tetramers of octane and decane. These synthetic oils can be mixed with 1) ester oils, such as pentaerythritol esters of monocarboxylic acids having about 2 to 20 carbon atoms, 2) polyglycol ethers, 3) polyacetals and 4) siloxane fluids. Useful among the 20 synthetic esters are those made from polycarboxylic acids and monohydric alcohols. For example, ester fluids made from pentaerythritol or mixtures thereof with di- and tripentaerythritol, and an aliphatic monocarboxylic acid containing from 1 to 20 carbon atoms, or mixtures of such acids. Other examples are ester fluids made from trimethylolpropane and an aliphatic monocarboxylic acid containing from 1 to 20 carbon atoms, or mixtures of such acids.

25 The present lubricating oils are also for example crude oil, industrial lubrication oils, cutting oil, metal working fluids and greases.

Fuels are also a base fluid according to the invention, for example certain aviation fuels and the like, wherein lubrication properties are desired. The fuels are for example a hydrocarbonaceous petroleum distillate, such as motor gasoline, diesel fuel or fuel oil. Liquid fuel compositions comprising non-hydrocarbonaceous materials, such as alcohols, ethers, organo-ni- 30 tro compounds and the like (e.g. methanol, ethanol, diethyl ether, methyl ethyl ether, nitromethane) are also within the scope of this invention as are liquid fuels derived from vegetable or mineral sources, such as corn, alfalfa, shale and coal. Fuels that are mixtures of one or more hydrocarbonaceous fuels and one or more non-hydrocarbonaceous materials are

also contemplated. Examples of such mixtures are combinations of gasoline and ethanol and of diesel fuel and ether.

The present additives provide extreme pressure, antiwear and friction reducing properties to the oil, and upon combustion, are innocuous to conventional catalytic converters in automobiles.

The percent by weight of component a) to the total weight of component a) plus component b) is for example from about 0.001 to about 99.999%. For instance the percent by weight of component a) to the total weight of a) plus b) is from about 0.05% to about 90.0%, from about 0.1% to about 50.0%, or from about 1.0% to about 10.0%.

The additive mixture of this invention, the combination of component a) and component b), are present in the oil composition in a total amount of-for example about 0.01% to about 20.0% by weight of the total composition. For instance, the antioxidant compositions are present from about 0.05% to about 15.0%, from about 0.1% to about 10.0%, from about 0.2% to about 5.0% by weight, based on the weight of the entire composition. For example, the antioxidant compositions are present from about 0.1% to about 20.0%, from about 0.1% to about 15.0% or from about 0.1% to about 5.0% by weight, based on the weight of the entire composition.

In lubricating compositions operated under extremely adverse conditions, such as lubricating compositions for marine diesel engines, the additives of this invention may be present in amounts of up to about 30.0% by weight, or more, of the total weight of the lubricating composition.

The additives of this invention are present in the fuel compositions at a level of from about 1 ppm to about 50 000 ppm based on the fuel. For example the additives are present from about 4 ppm to about 5 000 ppm based on the fuel by weight.

Another object of the invention is the antioxidant mixture based on the combination of component a) and component b).

Thus, also disclosed are antioxidant compositions, which comprise a mixture of

- a) At least one hindered phenolic antioxidant compound of formula (I), wherein R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and E are as defined above; and
- b) At least one additional antioxidant compound.

The present invention also relates to the above-defined composition additionally comprising

e) At least one organic material subject to the deleterious effects of oxidative, thermal, or light-induced degradation.

The invention furthermore relates to compositions comprising an organic material in component e) which is sensitive to oxidative, thermal, or light-induced degradation and at least one compounds listed in component a) formula (I) and at least one antioxidant compound listed in component b).

The invention also relates to a process for stabilizing an organic material in component e) which is sensitive to oxidative, thermal, or light-induced degradation, which comprises adding, to this material, at least one compound listed in component a) formula (I) and at least one antioxidant compound listed in component b).

Organic materials in component e), which would benefit from the incorporation of the antioxidants are polymers, for example synthetic polymers, in particular thermoplastic polymers. Particularly preferred organic materials in component e) are polyolefins and styrene copolymers, for example those mentioned in *U.S. Patent Specification No. 5,478,875* under items 1 to 3 and items 6 and 7. Especially preferred organic materials in component e) are for example polyethylene, polypropylene, ABS, and styrene/butadiene copolymers. The invention therefore preferably relates to compositions in which the organic material in component e) is a synthetic organic polymer or a mixture of such polymers, in particular a polyolefin or a styrene copolymer.

The invention also relates to a method of improving oxidative performance in a lubricating oil composition comprising

- b) At least one antioxidant compound according to component b), as defined above; and
- c) A base fluid,

which method comprises incorporating into said lubricating oil composition at least one compound of component a) formula (I) as defined above.

The lubricating oils stabilized in accordance with the invention may additionally or optionally include other additives, component d), which are added in order to improve still further the basic properties of these formulations; such additives include other antioxidants, metal passivators, rust inhibitors, corrosion inhibitors, viscosity index improvers, extreme pressure agents, pour point depressants, solid lubricants, dispersants, detergents, antifoams, colour stabilizers, further extreme pressure additives, demulsifiers, friction modifiers, and, antiwear additives. Such additives are added in the customary amounts in each case in the range

from in each case about 0.01% to 10.0% by weight, based on the lubricating oil. The text below gives examples of such additional additives:

Examples of antioxidants are:

- 1) Alkylated monophenols, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-iso-butylphenol, 2,6-di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -methyl-cyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-tri-cyclo-hexylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, linear or side chain-branched nonylphenols, for example 2,6-di-nonyl-4-methylphenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyl-undec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol or mixtures thereof;
- 2) Alkylthiomethylphenols, for example 2,4-di-octylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-di-octylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-di-octylthiomethyl-6-ethylphenol or 2,6-di-dodecylthiomethyl-4-nonylphenol;
- 3) Hydroquinones and alkylated hydroquinones, for example 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-di-tert-butylhydroquinone, 2,5-di-tert-amylhydroquinone, 2,6-diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-di-tert-butyl-hydroquinone, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl stearate or bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) adipate;
- 4) Tocopherols, for example α -, β -, γ - or δ -tocopherol or mixtures thereof (vitamin E);
- 5) Hydroxylated thiodiphenyl ethers, for example 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-thiobis(4-octylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylphenol) or 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl) disulphide;
- 6) Alkylidenebisphenols, for example 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol), 2,2'-methylenebis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-methylenebis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-methylenebis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-ethylidenebis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-ethylidenebis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-methylenebis(6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol), 2,2'-methylene-bis(6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol), 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-methylenebis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butane, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butane, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutane,

ethylene glycol bis(3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrate), bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclo-pentadiene, bis(2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl)terephthalate, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butane, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutane or 1,1,5,5-tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentane;

7) O-, N- and S-Benzyl compounds, for example 3,5,3',5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzyl ether, octadecyl 4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetate, tridecyl 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetate, tris(3,5-di-tert-butyl)amine, bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalate, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) sulphide or isooctyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetate;

8) Hydroxybenzylated malonates, for example-dioctadecyl 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate, dioctadecyl 2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonate, didodecyl mercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonate or di(4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate;

9) Aromatic hydroxybenzyl compounds, for example 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzene, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene or 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol;

10) Triazine compounds, for example 2,4-bisooctylmercapto-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurate, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl) isocyanurate, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine or 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurate;

11) Benzylphosphonates, for example dimethyl 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-phosphonate, diethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate, dioctadecyl 5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonate or the calcium salt of the monoethyl ester of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonic acid;

12) Acylaminophenols, for example 4-hydroxyauranilide, 4-hydroxystearanilide or octyl N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamate;

- 13) Esters of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid, β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionic acid, β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionic acid, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylacetic acid or β -(5-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-3-thiabutyric acid with mono- or polyhydric alcohols, e.g. with methanol, ethanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, ethylene glycol, 1,2-propanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl) isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxalamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethyl-hexanediol, trimethylolpropane, 4-hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo(2.2.2)octane, glycerol or transesterification products based on natural triglycerides of, for example, coconut oil, rape seed oil, sunflower oil or colza oil;
- 14) Amides of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid, e.g. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylenediamine or N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazine;

The previous list of items 1) through 14) contains examples of phenolic antioxidants which are well known in the prior art; and

- 15) Ascorbic acid (vitamin C);

- 16) Amine-type antioxidants, for example N,N'-diisopropyl-p-phenylenediamine, N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylenediamine, N,N'-bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylenediamine, N,N'-dicyclohexyl-p-phenylenediamine, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine, N,N'-di-(naphth-2-yl)-p-phenylenediamine, N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-(1-methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine, N-cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine, 4-(p-toluenesulphonamido)diphenylamine, N, N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylenediamine, diphenylamine, N-allyldiphenylamine, 4-isopropoxy-diphenylamine, N-phenyl-1-naphthylamine, N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamine, N-phenyl-2-naphthylamine, octylated diphenylamine, e.g. p,p'-di-tert-octyldiphenyl-amine, 4-n-butylaminophenol, 4-butyrylamino-phenol, 4-nonylamino-phenol, 4-dodecanoylamino-phenol, 4-octadecanoylamino-phenol, di-(4-methoxyphenyl)-amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-diamino-diphenylmethane, 4,4'-diamino-diphenylmethane, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethane, 1,2-di-((2-methyl-phenyl)-amino)-ethane, 1,2-di-(phenylamino)propane, (o-tolyl)biguanide, di(4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl)amine, tert-octylated N-phenyl-1-naphthylamine, a mixture of mono- and dialkylated tert-butyl/tert-octyldiphenylamines, a

- 5 mixture of mono- and dialkylated nonyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated dodecyldiphenylamines, a mixture of mono- and dialkylated isopropyl/iso-hexyldiphenylamines, mixtures of mono- and dialkylated tert-butyldiphenylamines, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, phenothiazine, a mixture of mono- and
- 10 17) Aliphatic or aromatic phosphites, esters of thiodipropionic acid or of thiodiacetic acid, or salts of dithiocarbamic or dithiophosphoric acid, 2,2,12,12-tetramethyl-5,9-dihydroxy-3,7,1-trithiatridecane or 2,2,15,15-tetramethyl-5,12-dihydroxy-3,7,10,14-tetrathiahexadecane.

Examples of metal passivators, for example for copper, are:

- 15 1) Benzotriazoles and their derivatives, for example 4- or 5-alkylbenzotriazoles (e.g. tolutriazole) and derivatives thereof, 4,5,6,7-tetrahydrobenzotriazole, 5,5'-methylenebisbenzotriazole; Mannich bases of benzotriazole or tolutriazole, such as 1-(di(2-ethylhexyl)aminomethyl)tolutriazole and 1-(di(2-ethylhexyl)aminomethyl)-benzotriazole; alkoxyalkylbenzotriazoles, such as 1-(nonyloxymethyl)-benzotriazole, 1-(1-butoxyethyl)-benzotriazole and
- 20 1-(1-cyclohexyloxybutyl)-tolutriazole;
- 2) 1,2,4-Triazoles and derivatives thereof, for example 3-alkyl(or aryl)-1,2,4-triazoles, Mannich bases of 1,2,4-triazoles, such as 1-(di(2-ethylhexyl)aminomethyl)-1,2,4-triazole; alkoxyalkyl-1,2,4-triazoles, such as 1-(1-butoxyethyl)-1,2,4-triazole; acylated 3-amino-1,2,4-triazoles;
- 25 3) Imidazole derivatives, for example 4,4'-methylenebis(2-undecyl-5-methyl-imidazole), bis((N-methyl)imidazol-2-yl)carbinol octyl ether;
- 4) Sulphur-containing heterocyclic compounds, for example 2-mercaptobenzothiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, 2,5-dimercaptobenzothiadiazole and derivatives thereof; 3,5-bis(di(2-ethylhexyl)aminomethyl)-1,3,4-thiadiazolin-2-one; and
- 30 5) Amino compounds, for example salicylidenepropylenediamine, salicylamino-guanidine and salts thereof.

Examples of rust inhibitors are:

- 1) Organic acids, their esters, metal salts, amine salts and anhydrides, for example alkyl- and alkenylsuccinic acids and the partial esters thereof with alcohols, diols or hydroxycarboxylic acids, partial amides of alkyl- and alkenylsuccinic acids, 4-nonylphenoxyacetic acid, alkoxy- and alkoxyethoxycarboxylic acids, such as dodecyloxyacetic acid, dodecyloxy(ethoxy)acetic acid and the amine salts thereof, and also N-oleoylsarcosine, sorbitan monooleate, lead naphthenate, alkenylsuccinic anhydrides, for example dodecenylsuccinic anhydride, 2-(2-carboxyethyl)-1-dodecyl-3-methylglycerol and its salts, especially sodium and triethanolamine salts;
- 2) Nitrogen-containing compounds, for example:
 - i) Primary, secondary or tertiary aliphatic or cycloaliphatic amines and amine salts of organic and inorganic acids, for example oil-soluble alkylammonium carboxylates, and also 1-(N,N-bis(2-hydroxyethyl)amino)-3-(4-nonylphenoxy)propan-2-ol;
 - ii) Heterocyclic compounds, for example: substituted imidazolines and oxazolines, 2-heptadecenyl-1-(2-hydroxyethyl)-imidazoline;
- 3) Phosphorus-containing compounds, for example Amine salts of phosphoric acid partial esters or phosphonic acid partial esters, zinc dialkyldithiophosphates;
- 4) Sulphur-containing compounds, for example: barium dinonylnaphthalene-sulphonates, calcium petroleumsulphonates, alkylthio-substituted aliphatic carboxylic acids, esters of aliphatic 2-sulphocarboxylic acids and salts thereof; and
- 5) Glycerol derivatives, for example: glycerol monooleate, 1-(alkylphenoxy)-3-(2-hydroxyethyl)glycerols, 1-(alkylphenoxy)-3-(2,3-dihydroxypropyl)glycerols, 2-carboxyalkyl-1,3-dialkylglycerols.

Useful viscosity index improvers include any of the polymers which impart enhanced viscosity properties to the finished oil. They are generally hydrocarbon-based polymers having a molecular weight, Mw, in the range of between about 2 000 to 1 000 000, preferably about 50 000 to 200 000. Viscosity index improver polymers include olefin copolymers, for example, ethylene-propylene copolymers, ethylene-(iso)-butylene copolymers, propylene-(iso)-butylene copolymers, ethylene-polyalphaolefin copolymers, polymethacrylates; styrene-diene block copolymers, for example, styrene-isoprene copolymers, and star copolymers; polyacrylates, vinylpyrrolidone/methacrylate copolymers, polyvinylpyrrolidones, polybutenes, sty-

rene/acrylate copolymers, and polyethers. Viscosity index improvers may be monofunctional or multifunctional, such as those bearing substituents that provide a secondary lubricant performance feature, such as dispersancy, pour point depression, etc.

5 Examples of pour point depressants are: Polymethacrylates or alkylated naphthalene derivatives;

Examples of dispersants/surfactants are: Polybutenylsuccinamides or -imides, polybutenylphosphonic acid derivatives, and basic magnesium, calcium and barium sulphonates, phenolates and salicylates;

Examples of antifoams are: Silicone oils and polymethacrylen;

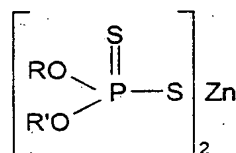
10 The demulsifiers are, for example, selected from polyetherpolyols and dinonylnaphthalene-sulphonates;

The friction modifiers are, for example, selected from: fatty acids and their derivatives (i.e. natural esters of fatty acids, such as glycerol monooleate), amides, imides and amines (i.e. oleylamine), sulphur containing organo molybdenum dithiocarbamates, sulphur-phosphorus
15 containing organo molybdenum dithiophosphates, sulphur-nitrogen containing organo molybdenum compounds based on dispersants, molybdenum carboxylate salts, molybdenum-amine complexes, molybdenum amine/alcohol/amid complexes and molybdenum cluster compounds, Teflon™ and molybdenum disulphide;

Examples of antiwear additives are:

20 Sulphur- and/or phosphorus- and/or halogen-containing compounds, such as sulphurised olefins and vegetable oils, zinc dialkyldithiophosphates, tritolyl phosphate, tricresyl phosphate, chlorinated paraffins, alkyl and aryl di- and trisulphides, amine salts of mono- and dialkyl phosphates, amine salts of methylphosphonic acid, diethanolaminomethyltolyl triazole, di-(2-ethylhexyl)-aminomethyltolyl triazole, derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, ethyl(bisisopropoxyphosphinothioyl)thiopropionate, triphenyl thiophosphate (triphenyl
25 phosphorothioate), tris(alkylphenyl) phosphorothioates and mixtures thereof, for example tris(isononylphenyl) phosphorothioate, diphenylmonononylphenyl phosphorothioate, isobutylphenyl diphenyl phosphorothioate, the dodecylamine salt of 3-hydroxy-1,3-thiaphosphetan-3-oxide, trithiophosphoric acid 5,5,5-tris-isooctyl 2-acetate, derivatives of 2-mercaptobenzothiazole, such as 1-N,N-bis(2-ethylhexyl)aminomethyl-2-mercapto-1H-1,3-benzothiazole,
30 and ethoxycarbonyl 5-octyldithiocarbamate;

Dihydrocarbyl dithiophosphate metal salts where the metal is aluminum, lead, tin manganese, cobalt, nickel, zinc or copper, but most often zinc. The zinc salt (zinc dialkyl dithiophosphate) is represented as



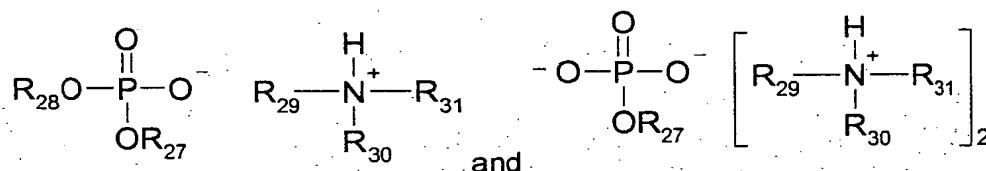
- 5 where R and R' are independently of one another C₁-C₂₀alkyl, C₃-C₂₀alkenyl, C₅-C₁₂cycloalkyl, C₇-C₁₃aralkyl or C₆-C₁₀aryl, for example R and R' are independently C₁-C₁₂alkyl;

Suitable antiwear additives are described in *U.S. Patent Specification* Nos. 4,584,021;

5,798,321; 5,750,478; 5,801,130; 4,191,666; 4,720,288; 4,025,288; 4,025,583 and WO

095/20592, amines for example polyalkylene amines, such as ethylene diamine, diethylene

- 10 triamine, triethylene tetraamine, tetraethylene pentamine, pentaethylene hexamine, nonaethylene decylamine and aryl amines as described in *United States Patent Specification* No. 4,267,063, salts of amine phosphates comprising specialty amines and mixed mono- and di-acid phosphates; the mono- and di-acid phosphate amines have the structural formulae:



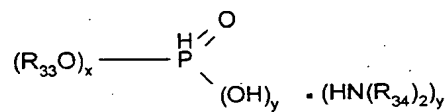
- 15 Wherein R₂₇ is hydrogen, C₁-C₂₅ linear or branched chain alkyl, which is unsubstituted or substituted by at least one C₁-C₆alkoxy groups, a saturated acyclic or alicyclic group, or aryl
R₂₈ is C₁-C₂₅ linear or branched chain alkyl, which is unsubstituted or substituted by at least one C₁-C₆alkoxy groups, a saturated acyclic or alicyclic group, or aryl;

- R₂₉ is hydrogen, C₁-C₂₅ linear or branched chain alkyl, a saturated or unsaturated acyclic or
20 alicyclic group, or aryl; and are hydrogen or C₁-C₁₂ linear or branched chain alkyl; and

R₃₀ and R₃₁ are, each independently of the other, C₁-C₂₅ linear or branched chain alkyl, a saturated or unsaturated acyclic or alicyclic group, or aryl. Preferably, R₂₇ and R₂₈ are linear or branched C₁-C₁₂ alkyl; and R₂₉, R₃₀ and R₃₁ are linear or branched C₁-C₁₈ alkyl;

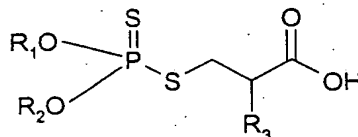
- Irgalube® 349 (Ciba Specialty Chemicals) has been found to be very useful, particularly by
25 enhancing the wear performance of the base oil such that it meets stringent military performance specifications; IRGALUBE 349 corresponds to the formula

- 16 -



Wherein R_{33} is n-hexyl, R_{34} is C_{11} - C_{14} branched alkyl, and when $x=1$ then $y=2$; when $x=2$ then $y=1$.

Other conventional antiwear additives are compounds of the formula



5

in which R_1 and R_2 independently of one another are C_3 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, C_5 - C_6 cycloalkylmethyl, C_9 - C_{10} bicycloalkylmethyl, C_9 - C_{10} tricycloalkylmethyl, phenyl or C_7 - C_{24} alkylphenyl or together are $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ and R_3 is hydrogen or methyl.

10 A representative compound is Irgalube® 353 (Ciba Specialty Chemicals), a dialkyl dithio-phosphate ester, CAS Reg. No. 268567-32-4.

The lubricating oil compositions can contain, in addition to the antioxidant additives, other known additives. These include antiknocking agents, such as tetraalkyl lead compounds, lead scavengers, such as haloalkanes (e.g., ethylene dichloride and ethylene dibromide), deposit preventers or modifiers, such as triaryl phosphates, dyes, cetane improvers, antioxidants, 15 such as 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, rust inhibitors, such as alkylated succinic acids and anhydrides, bacteriostatic agents, gum inhibitors, metal deactivators, demulsifiers, upper cylinder lubricants and anti-icing agents.

The present antioxidant compositions can be introduced into the lubricating oil in manners known per se. The compounds are readily soluble in oils. They may be added directly to the 20 lubricating oil or they can be diluted with a substantially inert, normally liquid organic diluent, such as naphtha, benzene, toluene, xylene or a normally liquid oil or fuel to form an additive concentrate or master batch. These concentrates generally contain from about 10% to about 90% by weight additive and may contain at least one other additional additives. The present antioxidant compositions may be introduced as part of an additive package.

25 The present invention is further illustrated by the following Examples:

Example 1: Octyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate

Examples 2-13: Antioxidant Compositions

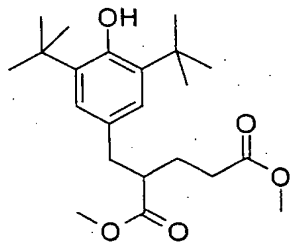
Examples 14-18: Application Examples

Example 1: Octyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (256.0 g, 0.88 mol) and isooctanol (133.0 g, 0.91 mol) are added to a laboratory reactor equipped with the necessary auxiliary equipment. The mixture is heated to 85°C under a reduced pressure of 0.04 bar. After fifteen minutes, the reduced pressure is released and aluminum isopropoxide (1.77 g, 0.0087 mol, Rhone-Poulenc, Manalox® 130) is added. The reaction mass is heated to 130°C, while under a reduced pressure of 0.1 bar. After two hours, the reaction mass is heated to 165°C while under a reduced pressure of 0.04 bar for one hour. The excess isooctanol is removed by reduced pressure distillation at 165°C. The title compound (331.0 g, 97% yield) is obtained as a light yellow oil whose assay is 97% as judged by calibrated gas chromatography.

Example 2: Antioxidant Compositions

Phenolic antioxidants and phosphites are crystallized from organic solvents; for example, methanol and isopropanol. These solvent streams are blended together and the solvents are recovered by distillation. The residue that remains after solvent distillation contains (as analysed by calibrated gas chromatography): 2,6-di-tert-butylphenol: 5.4 wt%; 2,4-di-tert-butylphenol: 0.35 wt%; methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate: 21.2 wt%; Compound A: 29.0 wt%; thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate): 3.7 wt%; neopentetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate): 2.2 wt%; pentaerythritol tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate): 5.9%; pentaerythritol di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate): 4.3 wt%; n-octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate: 4.2 wt%; and, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite: 0.3 wt%.



Compound A is
zyl)glutarate.

: Dimethyl α-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyben-

25 Example 3: Antioxidant Compositions

Phenolic antioxidants are purified by distillation during their manufacture. The distillation residue that remains contains (as analysed by calibrated gas chromatography): 2,6-di-tert-

butylphenol: 42.3 wt%; 2,4-di-tert-butylphenol: 0.85 wt%; methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate: 29.0 wt%; and, Compound A (structural formula in Ex. 2): 27.9 wt%.

Example 4: Antioxidant Compositions

5 The composition as obtained according to Example 1 (80.0 g, 0.21 mol), Example 2 (20.0 g), and methanol (2.8 g, 0.088 mol) are added to a flask and stirred until homogeneity. The solution is then heated under reduced pressure to remove any moisture and methanol. Distillation is continued until a constant weight is received. The antioxidant composition is received (99.0 g) as a light amber oil.

Example 5: Antioxidant Compositions

10 The compositions according to Examples 1 (90.0 g, 0.23 mol), Example 2 (10.0 g), and methanol (1.4 g, 0.044 mol) are added to a flask and stirred until homogeneity. The solution is then heated under reduced pressure to remove any moisture and methanol. Distillation is continued until a constant weight is received. The title antioxidant composition is received (98.0 g) as a light amber oil.

Example 6: Antioxidant Compositions

15 The compositions according to Example 1 (95.0 g, 0.24 mol), Example 2 (5.0 g), and methanol (0.7 g, 0.022 mol) are added to a flask and stirred until homogeneity. The solution is heated under reduced pressure to remove any moisture and methanol. Distillation is continued until a constant weight is received. The antioxidant composition is received (99.0 g) as a light
20 amber oil.

Example 7: Antioxidant Compositions

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (254.0 g, 0.87 mol), isooctanol (142.5 g, 1.09 mol, Exxon 8 from Exxon), and the composition according to Example 2 (51.0 g) are added to a reaction flask and heated to 85°C under reduced pressure. The reduced pressure
25 is released and aluminum isopropoxide (5.0 g, 0.025 mol, Rhone Poulenc, MANALOX 130) is added portion wise. Reduced pressure is applied while heating to 130°C. After seven hours, the temperature is increased to 165°C for three hours. The excess isooctanol is removed by distillation under reduced pressure. The antioxidant composition is received (380.2 g) as a light amber oil and contains 87.6 wt% of isooctyl esters (as a mixture) by cali-
30 brated gas chromatography.

Example 8: Antioxidant Compositions

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (125.0 g, 0.43 mol), isooctanol (75.0 g, 0.58 mol, Exxal 8 from Exxon), and the composition according to Example 3 (30.3 g) are added to a reaction flask and heated to 87°C under reduced pressure. The reduced pressure is released and aluminum isopropoxide (0.78 g, 0.004 mol, Rhone Poulenc, MANALOX 130) is added. A reduced pressure of 0.13 bar is applied while heating to 150°C. After two and one-half hours, the excess isooctanol is removed by distillation under reduced pressure. The antioxidant composition is received (187.3 g) as a light amber oil and contains 88.2 wt% of isooctyl esters (as a mixture) by calibrated gas chromatography.

Example 9: Antioxidant Compositions

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (10.224 g, 34.97 mol), isooctanol (6002.0 g, 46.1 mol, Exxal 8 from Exxon), and the composition according to Example 3 (1139.0 g) are added to a reaction flask and heated to 100°C under reduced pressure. The reduced pressure is released and aluminum isopropoxide (244.2 g, 1.25 mol, Rhone Poulenc, MANALOX 130) is added. A reduced pressure is applied while heating to 150°C. After one hour, the temperature is increased to 165°C for three hours. The excess isooctanol is removed by distillation under reduced pressure. The antioxidant composition is received (15.164 g) as a light amber oil and contains 90.8 wt% of isooctyl esters (as a mixture) by calibrated gas chromatography.

Example 10: Antioxidant Compositions

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (8640 g, 29.5 mol), isooctanol (5339.0 g, 41 mol, Exxal 8 from Exxon), and the composition according to Example 2 (2229.0 g) are added to a reaction flask and heated to 100°C under reduced pressure. The reduced pressure is released and aluminum isopropoxide (120.0 g, 0.62 mol, Rhone Poulenc, MANALOX 130) is added. A reduced pressure is applied while heating to 150°C. After two and one-half hours, the excess isooctanol is removed by distillation under reduced pressure. The antioxidant composition is received (13,497 g) as a light amber oil and contains 88.1 wt% of isooctyl esters (as a mixture) by calibrated gas chromatography.

Example 11: Antioxidant Compositions

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (8909.0 g, 30.5 mol), isooctanol (4999.0 g, 38.4 mol, Exxal 8 from Exxon), and the composition according to Example 2 (1815.0 g) are added to a reaction flask and heated to 100°C under reduced pressure. The reduced pres-

sure is released and aluminum isopropoxide (174.0 g, 0.89 mol, Rhone Poulenc, MANALOX 130) is added portion wise. A reduced pressure is applied while heating to 130°C. After seven hours, the temperature is increased to 165°C for three hours. The excess isooctanol is removed by distillation under reduced pressure. The antioxidant composition is received (13,834 g) as a light amber oil and contains 89.0 wt% of isooctyl esters (as a mixture) by calibrated gas chromatography.

Example 12: Antioxidant Compositions

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate (100 kg), isooctanol (62.9 kg Exxal 8 from Exxon), and the composition according to Example 3 (30.7 kg) are added to a reactor and heated to 100°C under reduced pressure. The reduced pressure is released and aluminum isopropoxide (650.0 g, 3.3 mol, Rhone Poulenc, MANALOX 130) is added. A reduced pressure of 0.2 bar is applied while heating to 150°C. After two and one-half hours, the excess isooctanol is removed by distillation under reduced pressure. The antioxidant composition is received (356.9 lbs.) as a light amber oil and contains 85.9 wt% of isooctyl esters (as a mixture) by calibrated gas chromatography.

Example 13: Antioxidant Compositions

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate, isooctanol, and the composition according to Example 3 are added to a reactor and heated to 100°C under reduced pressure. The reduced pressure is released and MANALOX 130 is added. A reduced pressure of 0.2 bar is applied while heating to 150°C. After two and one-half hours, the excess isooctanol is removed by distillation under reduced pressure. Under these reaction conditions, dimethyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate, diisooctyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate, and monomethyl-monoisooctyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate are produced.

Example 14: Flash Point Test

A flash point test is performed on the examples to ensure no volatile, flammable components are present. The samples are tested using an Erdco Rapid Tester Model RT-1 at 22.2°C, 60.6 C, and 92.8°C. The results are summarized below:

Example	Flash Point [°C]
4	>199
5	>199
6	>199
8	>199

The results indicate that the compositions do not contain volatile, flammable components.

Example 15: TGA Analysis

5 A thermogravimetric analysis (TGA) is performed with the composition according to some representative Examples to evaluate their volatility at elevated temperatures. The weight loss of samples as temperature is increased is monitored and the temperatures at which a 10% and 50% weight loss occur are noted. The results are summarized below:

Example	Temperature 1 [at 10% loss]	Temperature 2 [at 50% loss]
1	216	260
9	224	271
11	228	275
10	230	276

The data show that the compositions are less volatile than the compound according to Example 1, a compound known in the prior art.

10 Example 16: High Temperature Deposit Test

The compositions are evaluated for their ability to reduce deposit formation in lubricants, such as passenger car motor oil and diesel engine oil formulations. Thin films of oil on steel cups are heated at 230°C in the Alcor Micro Carbon Residue Tester for increasing periods of time. After each time interval the cups are washed with hexane and the amount of residue
15 left behind is determined. The difference in percent deposits formed by a base formulation for a set time interval is compared with those formed by the base formulation plus stabilizers. The magnitude of a beneficial decrease in deposit formation is rated as a ratio that is designated the performance index (PI). The higher the PI, the better the sample is at controlling deposit formation. Each formulation contains 1.5% by weight of stabilizer in a fully

formulated SAE 5W-30 passenger car motor oil, GF-4 type formulation with 0.05 % phosphorus by weight.

Example Performance Index [PI]	
1	6
11	24
10	34
12	45
9	67

Example 17: Hot Tube Test

- 5 The compositions are evaluated in a test that measures the deposit forming tendencies of an oil sample. In the test, oil droplets are pushed upward by compressed air inside a glass capillary tube that is heated to 248°C. Test oil percolates upward through the tube for 16 hours forming a lacquer on the inner wall of the tube. At the conclusion of the test, the tube is washed, dried and rated for cleanliness on a 0-10 scale (0: dirty, 10: clean).
- 10 Each formulation contains 1.5% by weight of stabilizer in a fully formulated SAE 5W-30 passenger car motor oil, GF-4 type formulation with 0.05 % phosphorus by weight. The data are summarized below and represent the average of two tests.

Example Cleanliness	
1	4.5
9	4.7
10	4.8
11	5.0

Example 18: HPDSC Test

- 15 High pressure differential scanning calorimetry (HPDSC) is an analytical technique that evaluates oxidative performance of additives in various substrates. A TA Instruments Model 2920 is used for the evaluations. The test is run under pressure to prevent volatilization of the material to be evaluated. In this evaluation, the samples, in aluminum pans, are heated

isothermally at 210°C in a cell pressurized to 0.519 bar with air. The time until an exothermic reaction occurs (oxidation induction time) is measured. The longer the oxidation induction period, the more stable the sample.

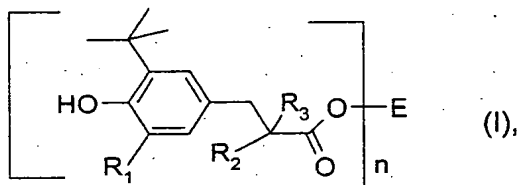
- 5 Each formulation contains 1.5% by weight of stabilizer in a fully formulated SAE 5W-30 passenger car motor oil, GF-4 type formulation with 0.05 % phosphorus by weight. The data are summarized below and represent the average of two tests.

Example	Oxidation Induction Time [minutes]
1	94
9	95
11	95
12	105

Claims

1. A lubricating oil composition comprising

- a) At least one hindered phenolic antioxidant compound of formula (I),



5 Wherein

R₁ is alkyl of 1 to 4 carbon atoms;

n is an integer from 1 to 4;

R₂ is H or has the meanings of R₃;R₃ is $-(CH_2)_x-COOR_4$, where x is 1 to 10;10 R₄ is straight or branched chain alkyl of 1 to 24 carbon atoms or the group of the partial formula E;

When n is 1, E is straight or branched chain alkyl of 1 to 24 carbon atoms;

When n is 2, E is straight or branched chain alkylene of 2 to 12 carbon atoms or said alkylene interrupted by one to five O or S atoms;

15 When n is 3, E is a straight or branched chain alkanetriyl of 3 to 6 carbon atoms; and

When n is 4, E is pentaerythrityl;

- b) At least one additional antioxidant compound; and

- c) A base fluid.

2. A composition according to claim, wherein the component a) includes hindered phenolic antioxidant compounds of the formula (I) selected from the group consisting of:

Dimethyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate,Diisooctyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate, andMonomethyl-monoisooctyl α -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)glutarate.

3. A composition according to claim 1, wherein the phenolic antioxidant compounds of component b) are selected from the group consisting of:

- n-Octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
Isooctyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
Neopentametetracyl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
1,3,5-tris(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate,
5 Thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene,
3,6-Dioxaoctamethylene bis(3-methyl-5-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
2,6-Di-tert-butyl-p-cresol,
2,2'-Ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol),
10 1,3,5-tris(2,6-Dimethyl-4-tert-butyl-3-hydroxybenzyl)isocyanurate,
1,1,3-tris(2-Methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane,
1,3,5-tris[2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)ethyl] isocyanurate,
3,5-Di-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitol,
Hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
15 1-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di(octylthio)-s-triazine,
N,N'-Hexamethylene-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide),
Calcium bis(ethyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate),
Ethylene bis[3,3-di(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrate],
Octyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetate,
20 bis(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide,
N,N'-bis[2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)-ethyl]oxamide,
2,6-Di-tert-butylphenol,
2,4-Di-tert-butylphenol,
Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,
25 Pentaerythritol tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
Pentaerythritol di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),
tris(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite,

Di-n-octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate,

N,N-Di-(C₁₄-C₂₄alkyl)-N-methylamine oxide,

N,N-Dialkylhydroxylamine, and

N,N-Di(hydrogenated tallow)hydroxylamine.

- 5 4. A composition according to claim 1, wherein the phenolic antioxidant compounds of component b) are selected from the group consisting of:

n-Octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Isooctyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Neopentetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

10 Thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

2,2'-Ethylidene-bis(4,6-di-tert-butylphenol),

1,1,3-tris(2-Methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane,

Hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

N,N'-Hexamethylene-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide),

15 Ethylene bis[3,3-di(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)butyrate],

bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazide,

2,6-Di-tert-butylphenol,

2,4-Di-tert-butylphenol,

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

20 Pentaerythritol tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

Pentaerythritol di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate), and

tris(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite.

5. A composition according to claim 1, wherein the phenolic antioxidant compounds of component b) are selected from the group consisting of

25 n-Octadecyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Isooctyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

Neopentetetrayl tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

Thiodiethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

2,6-Di-tert-butylphenol,

2,4-Di-tert-butylphenol,

Methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate,

5 Pentaerythritol tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate),

Pentaerythritol di(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate), and

tris(2,4-Di-tert-butylphenyl) phosphite.

6. A composition according to claim 5, which additionally comprises

10 d) At least one compound selected from the group consisting of other antioxidants, metal passivators, rust inhibitors, corrosion inhibitors, viscosity index improvers, extreme pressure agents, pour point depressants, solid lubricants, dispersants, detergents, antifoams, colour stabilizers, further extreme pressure additives, demulsifiers, friction modifiers, and antiwear additives.

7. A method of improving oxidative performance in a lubricating oil composition comprising

15 b) At least one antioxidant compound according to component b), as defined above; and

c) A base fluid,

which method comprises incorporating into said lubricating oil composition at least one compound of component a) formula (I) as defined in claim 1.

8. An antioxidant composition, which comprises a mixture of

20 a) At least one hindered phenolic antioxidant compound of formula (I), wherein R_1 , R_2 , R_3 , R_4 and E are as defined in claim 1; and

b) At least one additional antioxidant compound.

9. An antioxidant composition according to claim 8, which additionally comprises

25 e) At least one organic material subject to the deleterious effects of oxidative, thermal, or light-induced degradation.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/053883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10M129/00 C10M129/72 C10M135/26 C10M141/06 C10M141/10
C10M141/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 659 863 A (BURTON ET AL) 21 April 1987 (1987-04-21) column 1, line 1 - line 30 column 7, line 21 - column 8, line 42 figures; examples	1-9
A	US 5 478 875 A (DUBS ET AL) 26 December 1995 (1995-12-26) column 1, line 1 - line 40 column 24, line 1 - column 25, line 25 column 29, line 17 - column 31, line 25 column 34, line 20 - column 37, line 23	1-9
A	US 3 637 585 A (PATRICK D. BEIRNE) 25 January 1972 (1972-01-25) the whole document	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 September 2005

Date of mailing of the international search report

18/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dötterl, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/053883

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4659863	A	21-04-1987	NONE	
US 5478875	A	26-12-1995	BR 9301482 A CA 2093488 A1 DE 59306149 D1 DK 565487 T3 EP 0565487 A2 ES 2101994 T3 HK 1005024 A1 JP 3668898 B2 JP 6025085 A	13-10-1993 09-10-1993 22-05-1997 20-05-1997 13-10-1993 16-07-1997 18-12-1998 06-07-2005 01-02-1994
US 3637585	A	25-01-1972	NONE	